

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application] This invention relates to specifically becoming a barrier to gas permeation and plasma-strengthening-type-depositing a silicon oxide group thin film useful to package application on a substrate about a deposit of a silicon oxide group thin film. This invention is 07 / continuation of No. 073 or 792 (it cancels now) of No. 07/426,514 and the application dated July 15, 1987 of the application dated October 24, 1989 selectively.

[Description of the Prior Art] Polymer-ization by plasma is common knowledge as art which forms a thin film on various substrates. For example, the mixture of Silang is polymer-ized by plasma for not following with oxygen, nitrogen oxides, or ammonia, and the silicon oxide film has been made to form. However, Silang emits a disagreeable smell, and has a possibility of stimulating a breather, and is hypergolicity, and corrosiveness. A certain kind of concern has been turned to a deposit of the organic thin film from [ from Silang ] plasma. For example, the thing for which the method of forming a thin film is stated to 1983 Schirmer and "solid thin film written by YASUDA, and 110"171-184 pages from some organic silicon compounds, and a silicon group polymer is deposited in it, And oxygen gas is added and plasma polymer-ization of tetramethyl JISHIRU oxane by magnetron glow discharge is also described. Thus, the thin film made to form still contains a considerable quantity of carbon, although the carbon versus silicon ratio is falling as compared with the first organic silicon material. However, in spite of condensing the silicon of the thin film, since oxygen is contained in the feeding mixture, the adhesive strength of a polymer is poor. The tunic formed into the plasma polymer is made from an organic silicon compound, and making the wall (moisture barrier) which does not let moisture pass form on a substrate is indicated by by heating a substrate in United States patent No. 4,557,946 dated December 10, 1985, and controlling a plasma power level to it. In United States patent No. 4,599,678 dated July 8, 1986, organic silicon is used within glow discharge, a substrate is heated to the temperature exceeding 50 degreeC, and the tunic of

the thin film capacitor is carried out.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, at a comparatively low deposit speed, the thin film formed from organic silicon was formed (comparing with sputtering), tends to become soft and faded in many cases. It is also a fault for a substrate of a certain kind that a substrate must be heated like both the above-mentioned patents. Another problems at the time of using an organic silicon compound for a plasma strengthening deposit are change of polymer-ized conditions, and that control is lost during a deposit. The traditional method used in order to control a plasma process was what is going to supervise electric power, a pressure, and a flow and is going to control a process. However, these three variables express an input and do not control the thin film under production. As a result, it becomes very complicated to expand the scale of such a process. setting the thin film with low transmissivity to a steam like water, oxygen, and carbon dioxide to various application -- useful . -- one of such the application is a package of foodstuffs. Some thin film is composite of material typically. For example, one layer is a flexible (it is (like polyethylene or polypropylene)) polymer, and the tunic of another layer is carried out on this one layer, or it has the same breadth as one layer in many cases, and is serving as a barrier layer. A barrier layer can be made substantial based on an organic matter, or can be substantially seen as a thing based on an inorganic substance. A minerals barrier tunic is inertness typically at an advantageous thing. These minerals tunics can be manufactured as a film in the vacuum deposit interior of a room. For example, into a vacuum chamber, the thin film complex for a package of an United States patent [ dated May 6, 1969 / No. 3,442,686 ] statement evaporates silicon monoxide with an electron beam, and let it be a silicon oxide tunic of the range of 0.2 thru/or 2 microns. These minerals tunics are substantially described to be continuous. These days, the flexible film for a polymer package which has a thin film of a minerals tunic in United States patent No. 4,702,963 dated October 27, 1987 is indicated. These minerals tunics are diacid-ized silicon or silicon monoxide, the oxide of chromium, tantalum, nickel, molybdenum, or such materials is deposited simultaneously at least, and it is referred to as helping to serve as a glue line and also to reduce the transmissivity of gas and a steam. The thickness of the layer illustrated is 1000 and 2500 Å, and is manufactured by the roll tunic device which has a vacuum deposit room. However, the oxygen permeation rate characteristics of the barrier tunic by the above-mentioned No. 3,442,686 patent are about  $0.2 \text{ cc}/100\text{inch}^2$  / the degree of schedule, and the water vapor transmission rate characteristics are about  $0.2\text{g}/100\text{inch}^2$  / the degree of schedule. Although the film for a package illustrated by the above-mentioned No. 4,702,963 patent has a little good barrier characteristic, the oxygen permeation rate characteristics are about  $0.17 \text{ cc}/100\text{inch}^2$  / the degree of schedule, and the water vapor transmission rate characteristics are about  $0.07\text{g}/100\text{inch}^2$  / the degree of schedule. Although many application exists in the

foodstuffs, the drink, and medical science to which the material packed deteriorates very easily by oxygen, these values are still higher than being wished. Of course, although it is possible to improve the barrier characteristic further by [ different both or either one of ] addition of the layer of material and aluminum treatment, the possibility of recycling will be spoiled from being accompanied by toxicity, and expense starting.

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention is for adhesive strength to deposit a hard large silicon oxide group thin film so that reappearance is possible, as the gas barrier characteristic which is a realizable speed commercially and was preferably chosen beforehand on a small or large substrate is presented. A method of depositing an adhesive silicon oxide group thin film as 1st page of this invention is provided with the following.

few -- a stage of preparing a gas stream which has three ingredients.

A stage of establishing glow discharge plasma derived to the interior of a room which stores a flexible substrate positioned so that it can remove in plasma, and which was exhausted beforehand from one of a gas stream or ingredients.

They are predetermined thickness and the stage of making a layer of silicon oxide of about 1000 Å or less depositing on a substrate preferably, controlling a gas stream which positions a substrate in plasma and is passed in plasma.

A pressure is maintained to about 0.1 torr or less during a deposit. A gas stream contains inactive gas like an organic silicon compound which volatilized, oxygen and helium, or argon. A gas stream volatilizes organic silicon outside of a room, and it is passed, controlling into plasma by mixing the quantity, oxygen, and inactive gas which were measured. As for a flow of gas into plasma, it is preferred to control "If quantity of an ingredient within a gas stream under deposit is adjusted, be alike", supervising a value of hydrogen (alpha) to electron temperature within an inactive gas luminescent line (discharge line) and plasma. Flow control also includes depositing a silicon oxide layer which has predetermined thickness. To application which has the good gas permeation barrier characteristic and which desires an inertness thin film substantially, a thin film of this invention can be deposited so that it may be controllable on large or small various substrates. The gas permeation characteristic is a function of thickness of a thin film, and it turned out that the optimal range which gives the highest barrier characteristic exists in a surprising thing, and the desirable barrier characteristic is not obtained whether the outside of this optimal range, i.e., a thin film, is thicker than this range or it is thin. This invention is characterized by an article which is another field comprising the following.

A flexible polymer substrate which limits a certain surface.

A thin film currently supported by this surface.

A polymer surface and a thin film become together and oxygen gas transmissivity of about 0.1 cc/100inch<sup>2</sup> / Japanese less or equal is presented, About 1000 Å or less of thickness of a thin

film is about 600 Å or less more preferably, and if about 100 thru/or most desirable about 400 Å are used, oxygen permeability of the surface which carried out the tunic will become about  $0.04 \text{ cc}/100\text{inch}^2$  / Japanese less or equal. It is the inertness which has a steam and the gas barrier characteristic of having excelled in a blood serum in medical application and a blood bag, and oxygen like a very sharp package of foodstuffs, and this article is useful when it needs a flexible package.

[Example] This invention is hard, there is an adhesive property, and the method of depositing the silicon oxide group thin film which has the gas barrier characteristic of being minerals substantially and having excelled is provided. When such a thin film was deposited on various substrates (it is flexible and strong) by this invention, in the case of the substrate flexible to a desirable thing, the thickness of the thin film was about 1000 Å or less. Generally "the flexible substrate" refers to the substrate below about 10-mil thickness. Although the very thin thin film can present the good steamy barrier characteristic and can obtain a thick thin film, its thick thin film is not usually desirable to the steamy barrier application on a flexible substrate. The flexible substrate by which a tunic is carried out will change with this inventions depending on desired application. For example, the tunic of the useful various flexible plastics can be carried out to food packing like polyethylene terephthalate (PET) or polycarbonate (PC) resin by this invention, and osmosis of oxygen, carbon dioxide, or moisture can be prevented. Although the thickness of a flexible substrate is to about 10 mils, the thickness of these substrates in food packing application is usually about 0.5-1 mil. Although the material of the beginning of a process is organic silicon, thin films are minerals substantially so that clearly from joint analysis. However, supposing it wishes so that it may mention later, the thin film of the character of silicon can be prepared. The inorganic silicon oxide group thin film is characterized by the typical thing to deposit by this invention and which is advanced cross linkage (a Fourier-transform-infrared-spectroscopy machine, i.e., FTIR, determines) substantially. In the interior of a room exhausted beforehand, the method of this invention is carried out by glow discharge from the gas stream containing at least three ingredients, i.e., the organic silicon component which volatilized, an oxygen component, and an inactive gas ingredient. It understood that the combination of the oxygen component and inactive gas ingredient which have the organic silicon component which volatilized makes the hardness characteristic of a thin film increase remarkably. By measurement by ASTM D3363-74 (standard testing method of hardness of thin film) pencil examination, it passes over the hardness of the thin film made using the organic silicon combined only with inactive gas like the organic silicon combined only with oxygen, helium, or argon only to 2 or 3. On the other hand, the hardness by the same examination of the thin film made by this invention is about 7 thru/or about 9+. When these figures are damaged according to a graduation \*\*\*\* cage and ASTM D3363-74 to 0 thru/or 10, 0 means the minimum scratch resistance and it means that

10 does not have any damage in a tunic, either. Therefore, the thin film by this invention will have typically one 2 thru/or 3 times the hardness of this to the thin film which deposited the organic silicon component which was combined with any of oxygen or inactive gas they are, and which volatilized. The suitable organic silicon compound for a gas stream is a fluid at ambient air temperature mostly.

When it volatilizes, the boiling point is higher than ambient air temperature.

In these, methylsilane, dimethylsilane, phenylsilane, a hexamethyl disilane, 1, 1, 2, 2 tetramethyl disilane, bis(trimethylsilyl)methane, Bis(dimethylsilyl)methane, hexamethyl JISHIRU oxane, vinyltrimetoxysilane, divinyl tetramethyl JISHIRU oxane, divinyl hexamethyl Trysil oxane, and TORIBI nil pentamethyl Trysil oxane are contained. Organic desirable silicon is 1, 1, 3, 3 tetramethyl JISHIRU oxane, methyl trimetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, and hexamethyldisilazane. The boiling points of these desirable organic silicon compounds are 101degreeC, 55.5degreeC, 102degreeC, 123degreeC, and 127degreeC, respectively. Before slushing the organic silicon component which volatilized into the interior of a room, mixing with an oxygen component and inerts is preferred. The quantity of the gas mixed in this way is controlled by a flow control device, in order to control to be able to adjust the flow rate of a gas stream ingredient. The organic silicon compound and oxygen of a gas stream under deposit can set flow rate to about 1.7:1, for example, and the inactive gas within a gas stream is helium or argon preferably.

It is helium more preferably.

When inactive gas is helium, organic silicon, oxygen, and the suitable flow rate of inactive gas are about 1:0.6; 1.2. However, if wished, even if it is other flow rate, it will not interfere. The additional gaseous compound beyond a little 1 (it is not more than about 1:1 receiving organic silicon more preferably to organic silicon about 0.4 thru/or 0.11:1) or it other than organic silicon required for a gas stream, oxygen, and inactive gas may be included, and the desirable characteristic may be obtained especially. For example, when low hydrocarbon like propylene is included, many characteristics (except for a light transmittance state) often required of the depositing thin film are improved, and according to joint analysis, it is shown that a thin film is diacid-ized silicon intrinsically. However, use of methane or acetylene will obtain the thin film which is silicon intrinsically. If a small amount of gaseous nitrogen is included in a gas stream, a penetration and reflection property of the light on the increase of deposit speed and glass will be improved, and a refractive index will change in connection with the quantity of N<sub>2</sub>. If nitrous oxide is added to a gas stream, the increase of deposit speed and the optical characteristic will improve, but the tendency for the hardness of a thin film to fall is shown. Especially a desirable gas stream presentation has the organic silicon of 20 thru/or 40SCCM, O<sub>2</sub> of 20 thru/or 40SCCM, helium of 40 thru/or 60SCCM, propylene of 1 thru/or 10SCCM, and N<sub>2</sub> of 5 thru/or

20SCCM. When enforcing the method of this invention, the interior of a room exhausted beforehand is made to establish glow discharge plasma. This plasma is derived from 1 or the gas stream ingredient beyond it, and is more preferably derived from the gas stream itself. a desired substrate is obtained and positioned near the plasma preferably shut up in plasma, and it passes in plasma, controlling a gas stream. Cover sufficient number of times and a substrate is brought close to plasma near the shut-up plasma so that desired thin film thickness may be obtained, or it is made to have been kept away enough. As for the method of this invention, it is preferred to carry out with low pressure extremely with high power comparatively. That is, although almost all thin films were created by about 1000 WATSU \*\* (40 kHz), for example, a certain thing is 375 W (13.56 MHz), and a certain thing was created by 300 W of direct current. Maintaining the pressure to about 100 microns (0.1 torr) during the deposit, the room pressure under thin film deposit shall be about 8 thru/or 40 microns preferably. It insulates from a device electrically (except for "electrical" contact when it is in plasma), and a substrate is the temperature below about 80 degreeC during a deposit. That is, it does not carry out heating a substrate intentionally. Although control of a flow changes with desired thin film characteristics, it is desirable to supervise the ratio of hydrogen (alpha) to the electron temperature within an inactive gas luminescent line and plasma. The outline of vacuum devices in which this invention can be carried out, and a desirable diagnosing method are explained below.

The substrate 13 is arranged, in order that plasma may be formed in this interior of a room and the device which shows an outline in the schematic diagram 1 of a device may deposit the thin film of material on a substrate [ moreover ] including the closed reaction chamber 11. The substrate 13 is the material which can be borne at a vacuum like the material of metal, glass, a plastic, and others by which a tunic is carried out. 1 or the gas beyond it is supplied to a reaction chamber with the gas supply device 15. An electric field is generated according to the power supply 17, and low pressure is maintained with the pressure controller 19. A total of 21 is connected to the light emission spectroscopic-analysis reaction chamber 11 through the optical fiber optical transmission medium 23 by a suitable technique which plasma is visible and combines near-visible (especially ultraviolet range) discharge. The window 24 of quartz is formed in the side attachment wall of a reaction chamber, and plasma ejection is used for combining with an external optical medium. The device control unit 25 containing a computer control portion receives status information from a device, and it is connected to each of other ingredient of a device so that control instruction may be transmitted to a device. In the device of drawing 1, the reaction chamber 11 is a suitable mold to carry out any of plasma strengthening type chemical vacuum deposition (PECVD) or a plasma polymer-ized process they are. Based on drawing 2, the example of PECVD or a plasma polymer-ized process explains the ingredient of some of the device of drawing 1 to details more. The reaction

chamber 11 is divided into the load-locks division 27 and the process division 29 by the separating gate valve 31. The pressure controller 19 contains the mechanical pump 33 which leads to the load lock chamber 27 by the valve 35. A pressure controller also contains the diffusion pumps 37 and 39 and the attached mechanical pump 41. The diffusion pump 37 leads to the load-locks division 27 through the separating gate valve 43 and the baffle 45 which can be adjusted. Similarly, the diffusion pump 39 leads to the process chamber 29 through the separating gate valve 47 and the baffle 49 which can be adjusted. The baffle 49 is controlled by the device control unit 25, in order to maintain internal pressure to a desired value while the tunic process is carried out. After the substrate by which a tunic is carried out closes the valve 31 first, it is loaded in the load-locks division 27. Next, the mechanical pump 33 decompresses to the pressure almost near a high vacuum region. The stage diffusion pump 37 operates, a pressure is lowered further, and it is made an abbreviation  $5 \times 10^{-6}$  torr. The working pressure in the case of PECVD or a plasma polymer-ized process is near 30 micron typically.

This makes process gas flow into a reaction chamber, and is attained by extracting the diffusion pump 39 using the baffle 49.

The diffusion pump 39 maintains the deposit division 29, i.e., a process division, to working pressure among loading and unloading. After decompressing the load-locks division 27 to a base pressure, the valve 31 is opened and it is made to move into the substrate 13 WOPUROSESU division 29. A means to make the substrate 13 exercise forward and backward through the field 51 in which plasma is formed is formed. In the illustration device under explanation, two or more rollers 53 made from aluminum which have O ring spacer which insulates electrically and hold a substrate attain this. Such rollers or similar materials are driven by the source of an electric motor (not shown), and since those axes are rotated at the speed controlled as a center, a substrate is made moved. In order to make the thin film of desired uniform thickness form during a deposit and on the substrate 13, the substrate 13 can be passed forward and backward through the plasma 51 over multiple times. As substitution, the tunic of thickness reproducible by one passage can be more preferably obtained using a roll tunic device. The magnetron which consists of the magnetic structure 55 and the negative pole 57 is positioned in the division 29. The output of the power supply 17 is connected between the negative pole 57 and the metal main parts of the reaction chamber 11. A magnetron will make the combination of the magnetic field for generating plasma in the field 51, and an electric field, if suitable gas is introduced in the process division 29. It is insulated electrically and the substrate 13 passes through the plasma region 51 directly. A gaseous component required for making plasma form in the field 51 is introduced in the deposit room (correctly process division) 29 with the lead pipe 59. The pipe (not shown) which has two or more gas supply nozzles crosses the width (direction included in the space of drawing 2) of \*\*

29 to a longitudinal direction, and is positioned. By drawing 2, the dashed line has shown the gas stream into which a feed pipe to the diffusion pump 39 flows through the inside of the deposit room 29. When gas was introduced into the direction side near the pump 39 of the plasma region 51, it was understood that it is desirable. However, introduction of gas may be equilibrated to a pump using the one or more diffusion pumps 39. It can give that one pair of baffles 61 and 63 of the both sides of a magnetron shut up a gas stream in the plasma region 51. Of course, it depends on the character of mixing much gas however and these gases for the number of the specific gas supply devices 15 connected to the lead pipe 59. In the example of drawing 2, although the sources 65 and 67 of two separated high-pressure gas are used, in other processes, lessening the number of these gas sources, or adding does not interfere. The source 69 of the liquid material made to evaporate is formed in this specific example. The vaporizer 71 (this also controls a flow) supplies the vapor stream of the request to the input lead pipe 59 according to the control signal from the device control unit 25. Similarly, the high pressure gas 65 and 67 is fed through the flow instruments 73 and 75 currently controlled individually, respectively. It is the plasma 51, therefore important control of the thin film which deposits on the substrate 13 is given with the capability to adjust the characteristic of each gas constituents which flow into the deposit room 29 through the lead pipe 59. The flow instruments 73 and 75 and the vaporizer 71 supply the electrical signal proportional to the flow of the gas passed, respectively to the device control unit 25, and answer the signal from the device control unit 25, and adjust and control a flow.

plasma diagnostics and control -- the key objective of the device explained in this section and a procedure is making the device explained about drawing 1 and drawing 2 suit, in order [ which is produced so that the thin film which has the uniform characteristic can be reproduced ] to use it in a feasible process commercially continuously. The specific example of such a device is explained based on drawing 3 thru/or drawing 9. In this example, the fluid 69 is organic silicon and the pressurized gas 65 and 67 is oxygen and helium, respectively. Organic silicon selected as an example is hexamethyl JISHIRU oxane (HMDSO), and shows drawing 4 (A) the structure. The thin film manufactured by this illustration PECVD process is very hard, has scratch-proof nature, and is optically clear, and is well pasted up to a substrate. The diagnosis and control which are explained about a specific example below are widely and generally applied to the start gas material in other specific plasma processes and thin film deposit processes. Drawing 3 is an example of the optical emission spectrum obtained from the plasma formed within the process chamber 29 of the combination of the gas mentioned above by spectroscopic analysis 21 [ a total of ] of drawing 1. Three measured strong luminescent line intensity is used for diagnosing the characteristic of plasma, and it is used in order to adjust the relative rate of a gaseous presentation required to maintain plasma subsequently to a desired state. These lines are the hydrogen alpha line 81 with a wavelength



of about 657.1 nm, a hydrogen beta line with a wavelength of about 486.1 nm, and the helium luminescent line 85 with a wavelength of about 501.8 nm. Since these three discharge peaks are very strong to the intensity of the surrounding portion of a spectrum and are very narrow, spectroscopic-analysis a total of 21 resolution ability should just be 1 nm, and this is contained in the range of the resolution of a commercial meter enough. [ of bandwidth ] In order to eliminate the effect of a strange variable and unnecessary optical signal noise, diagnosis of plasma and control of a process are performed using the ratio of these intensity levels. The flow of the silicon source material steam which passes along the vaporizer 71 using the ratio of the intensity of the hydrogen alpha line 81 and the intensity of the helium line 85 is controlled by this example. The computer control system 25 makes the flow of a silicon material steam fall, if this ratio exceeds a reference value, without influencing the vaporizer 71 at the flow of other gas. If this ratio becomes lower than a reference value, the vaporizer 71 opens and the flow of a silicon source material steam is made to increase. The 2nd ratio used is a ratio of the intensity of two luminescent lines, the single atom within plasma, or molecular species. In this specific example, the intensity of the hydrogen alpha line 81 and the intensity of the hydrogen beta line 83 are used. This ratio is proportional to the average electronic energy (average electron temperature  $T_e$ ) of plasma so that it may mention later. The computer control system 25 makes the flow of oxygen increase to the flow instrument 73, if  $T_e$  calculated from this ratio or it exceeds a reference value, without affecting the flow of a silicon source steam or helium. The flow of oxygen is made to decrease when  $T_e$  calculated from an intensity ratio or it becomes lower than a reference value. If the rate of oxygen becomes high, it will be considered by combination with atomic hydrogen which is the main electron source of this gaseous mixture for average electronic energy to become low. The character of illustration plasma is examined here and the relation of a luminescent line intensity ratio is explained. Drawing 4 (A) shows the molecule of a silicon source steam. It is desirable to deposit partial Si-O-Si on a substrate. As shown in drawing 4 (A), the binding energy of a silicon atom and an oxygen atom is farther [ than combination of everything but this intramolecular ] high. This bond strength is 8.31 eV. The combination between a silicon atom and methyl group  $\text{CH}_3$  is 4.53 eV. Drawing 4 (B) shows the methyl group which has carbon/hydrogen bond 3.51-eV. Therefore, within the plasma over which the high energy electron which collides with a silicon source molecule is distributed, the probability of making a methyl group or hydrogen crushing from the remainder of a molecule, without the collision with an electron and a molecule affecting a Si-O-Si component is high. The oxygen introduced in plasma is combined with hydrogen and carbon, and forms various gas and vapor components, and it is thought that these are discharged from the process chamber 29 through the diffusion pump 39. This is another benefit of the oxygen component of plasma gas. It is desirable to make carbon into the

minimum from the depositing thin film in this example, or to eliminate thoroughly. A minerals thin film is the goal. The theoretical Maxwell distribution of the energy of the parent population of the electron within plasma is shown in drawing 5. The solid line curve 87 shows such one distribution. The electronic parent population to whom it is expressed by the curve 87 has average energy  $T_e$ . When electronic parent population has higher energy, as the dashed line 89 shows, energy distribution moves, but fundamental shape is maintained. similarly, if electronic parent population's total energy falls, the broken chain line 91 shows -- as -- It moves from a curve to a low position. It turns out that it is a far larger place than the density of the electron which has energy large enough that the density of the electron which has sufficient energy for the suitable position of drawing 5 to an electronic-energy-distribution curve to break Si-C combination breaks Si-O combination desirably. If it considers that the electron density graduation of a vertical axis is a logarithmic scale from the shape of the curve of drawing 5, it turns out that such a part actually exists. In this example with desirable  $T_e$  being over 1.0 a little, it actually turned out that the distribution expressed by the solid line 87 is almost the optimal. Please note that three luminescent lines explained by drawing 3 are also shown in drawing 5. The hydrogen alpha line 93 is located in about 12 eV, and the hydrogen beta line 95 is located in about 12.7 eV, and the helium line 97 is located in about 23 eV. Hydrogen or a helium atom expresses the energy which must be absorbed by the collision with a free electron to such energies emitting radiation of the wavelength currently supervised when an atom eases from the excitation state. Drawing 6 is an energy diagram of the hydrogen atom in which this is shown. The collision with an electron of 12.07 eV or more begins to excite the atom, and moves the electron from the ground energy-quantum level  $n=0$  even to the higher energy-quantum level  $n=3$ . If this excited electron moves to the energy-quantum level  $n=2$  low next, a hydrogen alpha-waves length linear-light child will be emitted. If it collides with the electron of the energy in which similarly the excited hydrogen atom is larger than 12.73 eV, it will be eased from that excited state  $n=4$  energy-quantum level, and will return to an  $n=2$  energy-quantum level, and a \*\*\*\*\*-TA wavelength linear-light child will be emitted at this time. As a result, the intensity of these hydrogen luminescent lines is proportional to the density of the electron within the plasma which has these energy levels. Therefore, the intensity ratio of these hydrogen luminescent lines expresses the ratio of such densities. Since this closes a maxwell electron density curve if it can be effectually suited in these two points, it can determine average electron temperature  $T_e$  after this. However, it dissociates desirably and the "tail" of the high energy of the electronic energy curve of drawing 5 is measured. Since the electron density expressed by the curve is in the energy level in the principal piece of an energy distribution curve, the hydrogen line intensity ratio is suitable for limiting the curved emainder. However, the density distribution in a high energy level can fall even to a

simultaneous very low level. This is considered to be based on an invalid energy combination. Therefore, separated measurement in a high energy level is also carried out. In this example, a helium luminescent line is chosen and the ratio of one hydrogen line which this considers as reference which it is with a hydrogen alpha line preferably is taken. This desirable ratio is determined in advance of a deposit process, and the measured ratio is compared with this standard and performs required adjustment in real time. Since it is known that this will improve the hardness of the thin film which deposits by advanced thin film cross linkage, when carrying out the direct collision of the quantity of the high energy electron expressed by the "tail" of the curve of drawing 5 on a substrate, it is generally desirable. The stress in a thin film also decreases and, as a result, adhesion to the substrate of a thin film becomes good. The thing with a low ratio of hydrogen alpha line intensity to that [ helium line ] within plasma predicts these desirable results. It is advantageous from helium being inertness to use a helium luminescent line in forming this 2nd ratio. This gas is not combined with other gas constituents of plasma. Every inactive gas has this profitableness and presents a luminescent line in a curved "tail" portion. In this example, inactive gas is used in order to promote an initial electron source, when plasma ignites mainly by establishment of an electric field. However, inactive gas is used also for this additional diagnosis. Determination of that it is necessary to change the electronic-energy-distribution curve of drawing 5 from the measured intensity and a ratio for the process carried out will carry it out by many methods. If the excitation frequency of the power supply 17 is made to increase and it goes, electronic average energy will increase to the point it becomes impossible to follow in footsteps of the electric field from which an electron changes quickly at least. If the electric power of the power supply 17 affects electronic energy distribution depending on the precise geometry of a deposit room and makes electric power increase, electronic energy will increase it. Another variable which can be adjusted is a sum total gas stream to which change the holding time of the molecule within plasma, and the opportunity of a collision is made to increase. The pressure in the division 29 also influences molecular energy in a certain within the limits. However, the art used in this specific example maintains these variables at a constant level, and is changing the flow of each gas into the reaction division 29 instead. It is very important to determine average electron temperature  $T_e$  from the ratio of alpha and beta hydrogen luminescent line intensity. It is very difficult although not impossible [ determining the electron temperature of plasma from the emission spectrum is also advocated, and ]. The mathematical relationship between electron temperature and the intensity of a specific luminescent line was known from before. However, such mathematical relationship also contains the molecule within plasma, and an additional unknown like electron density. Thus, if many unknowns are included, it is impossible to determine electron temperature correctly directly from the intensity of a luminescent line using these formulas. however -- if the ratio of the intensity of two luminescent lines from the single kind within

plasma is taken (the ratio of the alpha rays of hydrogen and a  $\alpha$ -TA line is taken -- as) -- these -- others -- a variable is eliminated mathematically and it stops influencing a result This calculation assumes "cold" plasma and average ion energy is very low as compared with average electronic energy. Drawing 7 thru/or drawing 9 are the flow charts of the computer program for control which adjusts each gaseous component required to supervise the intensity of three luminescent lines and maintain within limits which can accept an electron temperature profile. The process of drawing 7 thru/or drawing 9 is described by some functional modules. The first module 101 requires the information on both a desired plasma parameter and the plasma parameter which actually exists. It is preferred to calculate what subsequently to in plasma, exists by inputting request average electron temperature  $T_e$  like a graphic display. It is because this can make a process operation member treat a known quantity. however -- since  $T_e$  is proportional to the ratio of a hydrogen alpha luminescent line and a hydrogen beta luminescent line -- this ratio -- the very thing can be replaced by the place out of which  $T_e$  has come more simply in the flow chart of the graphic display. It is just going to be a line strength ratio to which a process is adjusted. If  $T_e$  desirable as a parameter with a device is maintained, the stage 103 will calculate the quantity. The source code of the Basic language for apple Macintosh computers which carries out two calculations shown in the appendix of United States patent No. 4,888,199 dated December 19, 1989 at the stage 103 is indicated. If a device obtains a actual quantity and a desired quantity, the next module 105 of a processing algorithm will investigate the intensity ratio of hydrogen alpha and a helium luminescent line. The first stage 107 compares a ratio desired [ a actual ratio to ]. If they are in within the limits, the processing stage 105 will be omitted thoroughly and will be jumped to the stage 109 of the next module 117 of drawing 8. However, if a desired ratio and a actual ratio are not equal, the stage 111 makes the flow of a silicon source steam adjust so that it may change to the vaporizer 71 in the direction which the ratio compared approaches mutually. It is investigated whether the stage 113 of the module 105 has the calculated voltage within the limits of the vaporizer 71. If it is in within the limits, processing will progress to the stage 109. If it is no, the processing loop of the module 105 will be carried out again. If there is no voltage within the limits of the vaporizer 71, processing will stop, and as shown in the stage 115, an error message is displayed by the 2nd calculation to an operator. If a silicon source vapor flow rate is adjusted, the following treatment module 117 will answer comparison with desired  $T_e$  and actual  $T_e$ , and will adjust the flow of oxygen to plasma. If such quantity is in tolerance level, the beginning will carry out the module 101 HERUPU back, and a processing loop will carry out data acquisition and a comparison function again, and will follow the remainder of a program. Thus, by monitoring the plasma characteristic continuously, plasma can be controlled by real

time, and a uniform thin film can be obtained, and the reproducibility of the characteristic of the thin film for every substrate becomes good. The program module 117 operates completely like the module 105. If it is determined by the stage 119 that there is no newly because of an oxygen supply flow instrument calculated voltage within the limits of the flow instrument, calculation will be performed once again. If the 2nd times do not have voltage in within the limits, processing will stop and an error message will be displayed. However, if new oxygen flowmeter valve control voltage shall be within the limits of it, processing will be returned to the first module 101. The treatment modules 101, 105, and 117 are repeated until it will be carried out a total of 4 times. If the last calculation loop asks an oxygen flowmeter for the further adjustment after repeating 4 times, the following module 121 (drawing 9) will be carried out. Other regulation must be carried out after repeating a silicon source and oxygen flow rate regulation 4 times. Of course, the exact number of the processing cycles allowed before progressing to the following calculation module 121 can be changed. Although the module 121 also investigates  $T_e$ , it is for adjustment of the gaseous helium style to a plasma chamber in this case. If inactive gas is made to increase, more electrons will be supplied, and if gas is decreased, the number of electronic will also decrease. The stage 123 of the module 121 investigates the voltage calculated for the amount meter of helium flow similarly in the modules 105 and 117. If suitable adjustment is performed to helium flow, processing will return to the first module 101 again, and will resume a cycle. Of course, many change can be considered into the explained details of a process, and it does not change and interfere, without sacrificing the strong point acquired by the fundamental luminescent line surveillance art carried out by making it such. Such art is used also to other gas. The plasma input variable of the electric power of the power supply 17 and the pressure in the division 29 is not contained in the above-mentioned algorithm as a quantity adjusted automatically. It is because it turned out that it can be satisfied even if it fixes such quantity to a large processing batch at least. This is preferably attained by setting the control device 25 as desired electric power and pressure. If it is necessary to maintain the set-up constant level, the standard rating capacity which supervises and adjusts such quantity is given to the control device 25.

The magnetron used within the magnetron structure plasma chamber 29 may be the shape of the usual planar magnetron, and shows drawing 10 the outline. The magnet structure 55 shown in drawing 10 (A) is the vertical cross section. This structure is extended in the direction vertical to space. The structure of drawing 10 (A) is called a balanced type magnetron. The line of magnetic force 131 is running altogether between the outside south pole and a central n pole. As everyone knows, an electron and ion run the circumference of a line of magnetic force along a line of magnetic force spirally in response to the influence of the combination of the magnetic field power and electric field power which are formed with the negative pole and the metal vessel of a process chamber. Although the negative pole 57 is generally titanium or a

product made from quartz, since the pressure used within the deposit device of drawing 2 is high, sputtering is prevented (the pressure of sputtering is 1 thru/or 5 microns). As substitution, as shown in drawing 11, a disequilibrium type magnetron can be used for the device of drawing 2. The outside magnets 133 and 135 are combined with the central soft iron magnetic core 137. Only the south pole is positioned to negative pole 57', and orientation of the n pole is detached and carried out from the negative pole. As a result, most lines of magnetic force run the far long course extended in between a south pole field and n pole fields. Only few portions of a line of magnetic force are extended in between the S-pole face of the direct outside, and central iron core pole pieces. As a result, as for the pattern of a line of magnetic force like the line of magnetic force 139 of drawing 11, those most become substantial to the surface of the substrate 13 vertical toward the substrate 13. It is known that this will improve the characteristic of some of the depositing thin film, for example, the hardness. Deposit speed was understood that the disequilibrium type magnetron structure of drawing 11 is far better than the balanced type magnetron structure of drawing 10. The balanced type magnetron and the disequilibrium type magnetron have the relative magnetic-field-strength distribution which crosses the negative pole as shown in drawing 10 (B) and drawing 11 (B), respectively. As shown in drawing 10 (B), the magnetic field strength in a center is twice the magnetic field strength of an outside magnetic pole. However, in the case of the disequilibrium type magnet of drawing 11 (B), main magnetic field strength is very weak as compared with the magnetic field strength of each outside magnetic pole. This difference of the magnetic-field-strength distribution which crosses the negative pole brings about distribution which is different in the line of magnetic force 139. Drawing 10 (A) and the magnetron structure of drawing 11 (A) are suitable for low frequency wave operation of the power supply 17. The example of frequency is 40 kHz. However, there is also the strong point acquired from operation on far high frequency like several MHz high frequency. The outline of such a high frequency device is shown in drawing 12. A disequilibrium type is preferred, although magnetron 55" may be above-mentioned balances or it may be a disequilibrium type. In this case, negative pole 57" is a non-conducting product made from the charge of a quartz material. The output of the high frequency generator 141 is combined with negative pole 57" with the rod 143. In order to make reflection by the impedance discontinuity in negative pole 57" into the minimum, the impedance-matching-circuits network 145 is inserted between the high frequency generator 141 and the rod 143.

Since the vaporizer desirable although structure this invention of a vaporizer is carried out is indicated to United States patent No. 4,847,469 dated July 11, 1989, please refer to it. All the deposits illustrated below to an experiment are carried out by the procedure which gives outline explanation below using the Airco Solar Productus ILS-1600 research tunic device which has a roll-to-roll device and two diffusion pumps. \*\* containing load locks was exhausted

to the base pressure which is not larger than an abbreviation  $3 \times 10^{-5}$  torr, and has arranged in a device the roll which should be carried out a tunic. On the other hand, the vaporizer was separated from Takumi until the gas inlet was opened, although it heated to the constant temperature of 100 degreeC and organic silicon was evaporated. The vaporizer set reading of the flow of organic silicon as the desired value. The flow of the additional ingredient was also set as the desired value, and the indoor pressure was adjusted to the desired value by adjusting the baffle on a diffusion pump. After stabilizing an indoor pressure, the power supply was switched on, it adjusted to the desired value, and glow discharge plasma was made to establish indoors by it. The pressure was stabilized again, and when necessary, it adjusted. The desired process condition (the electric power of a power supply, current and voltage, the pressure of \*\*, a gas stream, and a vaporizer pressure) was chosen. In order to find out a suitable hydrogen (alpha) opposite inactive gas ratio, the emission spectrum from a control program was used. Helium and the oxygen style to the interior of a room were adjusted until the desired hydrogen (alpha) opposite inactive gas ratio was obtained. Subsequently, having continued supervising a process condition in accordance with the diagnosing method, and performing suitable adjustment, the roll tunic device conveyed the substrate through the plasma region, and the tunic of desired thickness was given. After obtaining a desired thin film, operation of a device was suspended and the substrate by which the tunic was carried out was removed.

Hereafter, suppose that the following abbreviations are used.

PET : polyethylene terephthalate TMDSO : 1, 1, 3, 3 tetramethyl JISHIRU oxane SCCM : A part for standard legislation cm/ipm : An inch / part Halpha : The example of example of hydrogen alpha luminescent line 1. this invention at 657 nm, It was made to form on the PET substrate of 0.5-mil thickness. The used organic silicon was TMDSO. Selected process condition;

electric power: -- 460 watt-current: -- 0.97 voltage: -- 467 room pressure: -- 37-micron gas stream presentation: -- TMDSO(15 SCCM);O<sub>2</sub>(45 SCCM);helium (90 SCCM)

vaporizer pressure: -- 200-torr hydrogen (alpha) opposite inactive gas ratio: -- 0.58 linear velocity: -- 18 ipm -- this -- thin. or [ that the thickness of the tunic of the thin film of this invention on a flexible plastics base material is thinner than 200 A ] -- or it being almost almost the same and, The measured oxygen gas transmissivity was slightly lower than about 0.04 cc/100inch<sup>2</sup> / day, and the transmissivity of the steam was about 0.04g/100inch<sup>2</sup> / day. The O:Si ratio of concentration of the silicon oxide was about 2:1. [ both or either one of ] FTIR and the electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) determined the thickness of a thin film, and a presentation.

example 2. although the gas permeation characteristic of the thin film of this invention on a

flexible substrate is a function of the thickness of a thin film, in order to obtain the good gas permeation characteristic by a flexible thin substrate top, a thicker thin film is not required. It discovered that the optimal thickness range from which the maximum barrier characteristic is obtained existed depending on a substrate. According to this invention, the tunic of the thin film of various thickness was carried out on the PET substrate of 0.5-mil thickness, and those oxygen permeability was measured. Organic silicon was TMDSO. Although these thin films were formed like Example 1, deposit time is controlled in order to obtain different thickness. Different thickness and each oxygen permeability are shown in Table 1.

[Table 1]

表 1

被膜厚 (Å)	酸素透過率 (cc / 100 in <sup>2</sup> / 日)
1 9 6 9	1 . 2 4
1 4 0 0	0 . 1 9
1 0 0 0	0 . 1 2
4 0 0	0 . 0 6
1 3 3	0 . 0 4
3 3	1 . 9 6
1 6	4 . 1 4
0	7 . 0 0

From the data of Table 1, the oxygen permeability of the thin PET film by which a tunic is not carried out is 7 cc/100inch<sup>2</sup> / day, and, on the other hand, the tunic (however, thickness is slight or it passes over it only to 16 Å) by this invention reduces this oxygen permeability about 40%. However, the best barrier of especially an interesting thing is the fact that coating thickness is obtained in 133 and (it is slightly inferior) 400 Å, and even a thicker tunic is inferior to the tunic of the 133-400-Å range in the barrier to an oxygen penetration. This data shows that the thin film steamy barrier which has the outstanding gas barrier performance is provided, though the tunic of this invention at the time of making it adhere to a flexible material is the thickness substantially made thinner than the thickness looked at by the conventional typical minerals group tunic. Since these gas barriers can be attained by thin, the amount of production processings at the time of carrying out this invention can be raised, and related expense can be reduced. Please understand that these change generally according [ although the specific example of this invention was described above, the further change is possible, and ] to the principle of this invention, application, and use are included in the range of this invention.



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A method characterized by comprising the following of making a silicon oxide group thin film which has the steamy barrier characteristic deposit.

A stage of preparing an organic silicon compound which volatilized, oxygen, and a gas stream containing inactive gas.

A stage of establishing glow discharge plasma derived to the interior of a room which stores a substrate which can be positioned so that it can remove in plasma, and which was exhausted beforehand from a gas stream.

A stage of making a layer of a silicon oxide which is a resultant of a gas stream while controlling a gas stream which positions a substrate in plasma, maintains an indoor pressure to about 100 microns or less, and is passed in plasma depositing on a substrate by a predetermined thickness of about 1000 A or less.

[Claim 2]A way according to claim 1 inactive gas within a gas stream contains helium or argon.

[Claim 3]A way according to claim 1 an organic silicon compound is 1, 1, 3, 3 tetramethyl JISHIRU oxane, hexamethyl JISHIRU oxane, vinyl trimethylsilane, methyl trimetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, or hexamethyldisilazane.

[Claim 4]A way according to claim 1 silicon oxides made to deposit are minerals substantially.

[Claim 5]A way according to claim 1 predetermined thickness is about 600 A or less.

[Claim 6]A way according to claim 1 oxygen permeability of a silicon oxide layer chooses predetermined thickness so that it may become about  $0.1 \text{ cc}/100\text{inch}^2 / \text{day}$ .

[Claim 7]A way according to claim 1 predetermined thickness of a silicon oxide layer is about 100 thru/or about 400 A.

[Claim 8]A method according to claim 1 that a substrate is flexible.

[Claim 9]A way according to claim 8 thickness of a substrate is about 10 mils or less, a layer forms a barrier to a penetration of oxygen and the oxygen permeability is about 0.04 cc/100inch<sup>2</sup> / Japanese less or equal.

[Claim 10]An article comprising:

A flexible polymer substrate which limits a certain surface.

It consists of a thin film with a thickness of about 1000 A or less currently supported by this surface, a polymer surface and a thin film become together, and it is the oxygen gas transmissivity of about 0.1 cc/100inch<sup>2</sup> / Japanese less or equal.

[Claim 11]The article according to claim 10 whose thin film is a minerals silicon oxide substantially.

[Claim 12]The article according to claim 10 or 11 whose thickness of a thin film is about 600 A or less.

[Claim 13]The article according to claim 11 whose transmissivity thickness of a thin film is about 100 thru/or about 400 A, and is about 0.04 cc/100inch<sup>2</sup> / Japanese less or equal.

[Claim 14]The article according to claim 10 whose thickness of a substrate is about 1 mil or less than it.

[Claim 15]The article according to claim 14 in which a substrate contains polyethylene terephthalate or polycarbonate.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The schematic diagram of a plasma device useful although this invention is carried out.

[Drawing 2]A plasma deposit room and the outline sectional view of a related facility.

[Drawing 3]The example of the spectrum of discharge of plasma.

[Drawing 4](A), (B), and (C) are the figures showing combination of the ingredient of the molecule of the gas used for the example of a plasma strengthening type chemical-vacuum-deposition process.

[Drawing 5]The figure showing the electronic energy distribution within illustration plasma

[Drawing 6]The example of the energy level of the single kind within plasma.

[Drawing 7]The flow chart of the computer program which answers the measured plasma spectrum and controls a plasma process input variable.

[Drawing 8]The flow chart of the computer program which answers the measured plasma spectrum and controls a plasma process input variable.

[Drawing 9]The flow chart of the computer program which answers the measured plasma spectrum and controls a plasma process input variable.

[Drawing 10](A) And (B) is a figure showing use of a balanced type magnetron to the device of drawing 2.

[Drawing 11](A) And (B) is a figure showing use of a disequilibrium type magnetron to the device of drawing 2.

[Drawing 12]The figure showing another connection method to the magnetron in the device of drawing 2 in the case of generating an electric field with a high frequency generator.

[Description of Notations]

11 Reaction chamber

13 Substrate

15 Gas supply device  
17 Power supply  
19 Pressure controller  
21 Light emission spectroscopic-analysis meter  
23 Optical transmission medium  
25 Device control unit  
27 Load-locks division  
29 Process division  
33 Mechanical pump  
37 Diffusion pump  
39 Diffusion pump  
45, 49, 61, and 63 Baffle  
51 Plasma (generating region)  
53 Roller  
55 Magnetron magnetic structure  
57 Negative pole  
59 Lead pipe  
65, 67 gas sources  
69 Dietary source of liquid  
71 Vaporizer  
73 and 75 Flow instrument  
141 High frequency generator  
145 Impedance-matching-circuits network

---

[Translation done.]

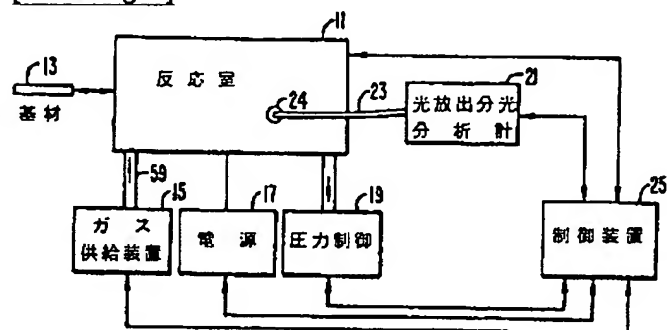
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

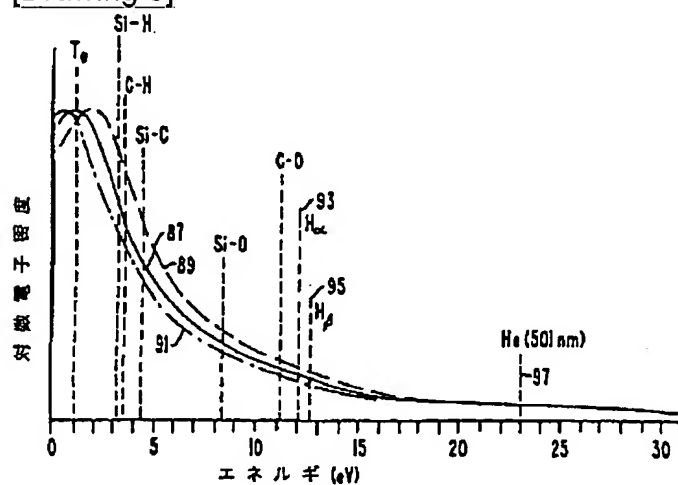
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

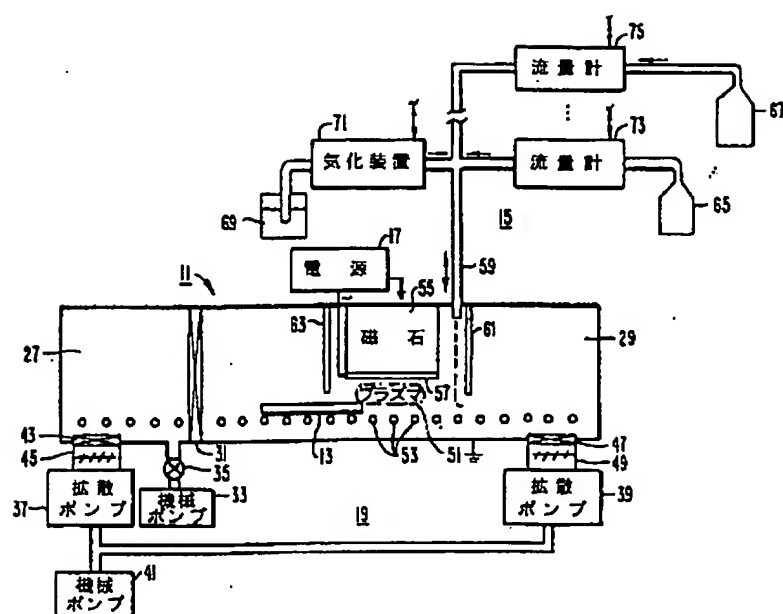
[Drawing 1]



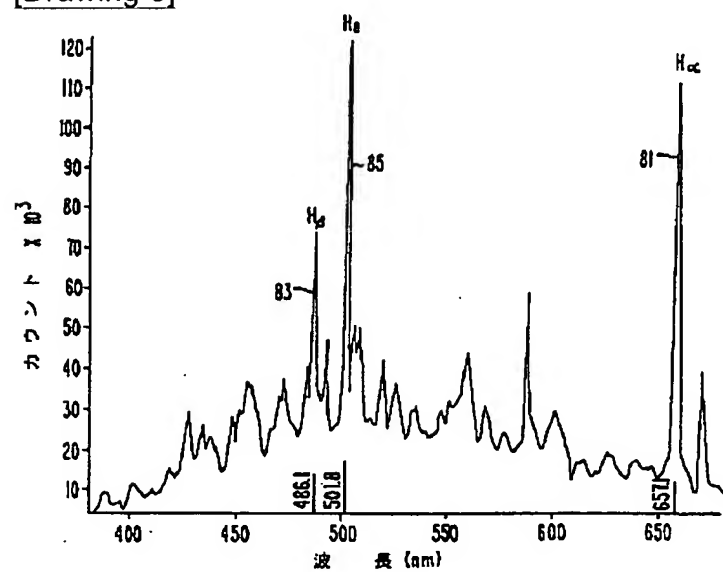
[Drawing 5]



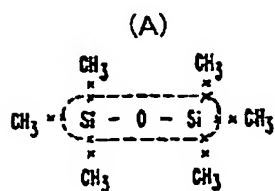
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]

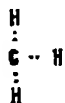


結合強度：

— 8.31 eV

\* 4.53 eV

(B)



結合強度：

.. 3.51 eV

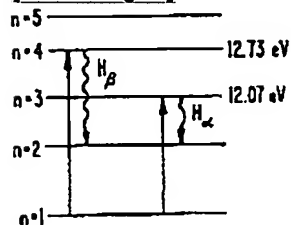
(C)



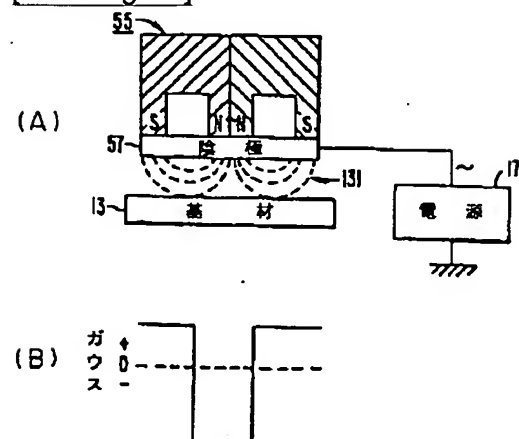
結合強度：

.. 6.31 eV

[Drawing 6]

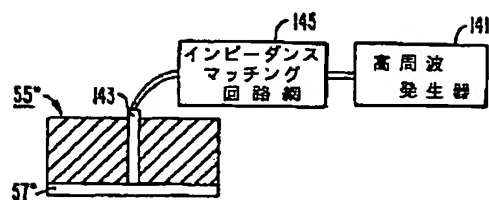


[Drawing 10]

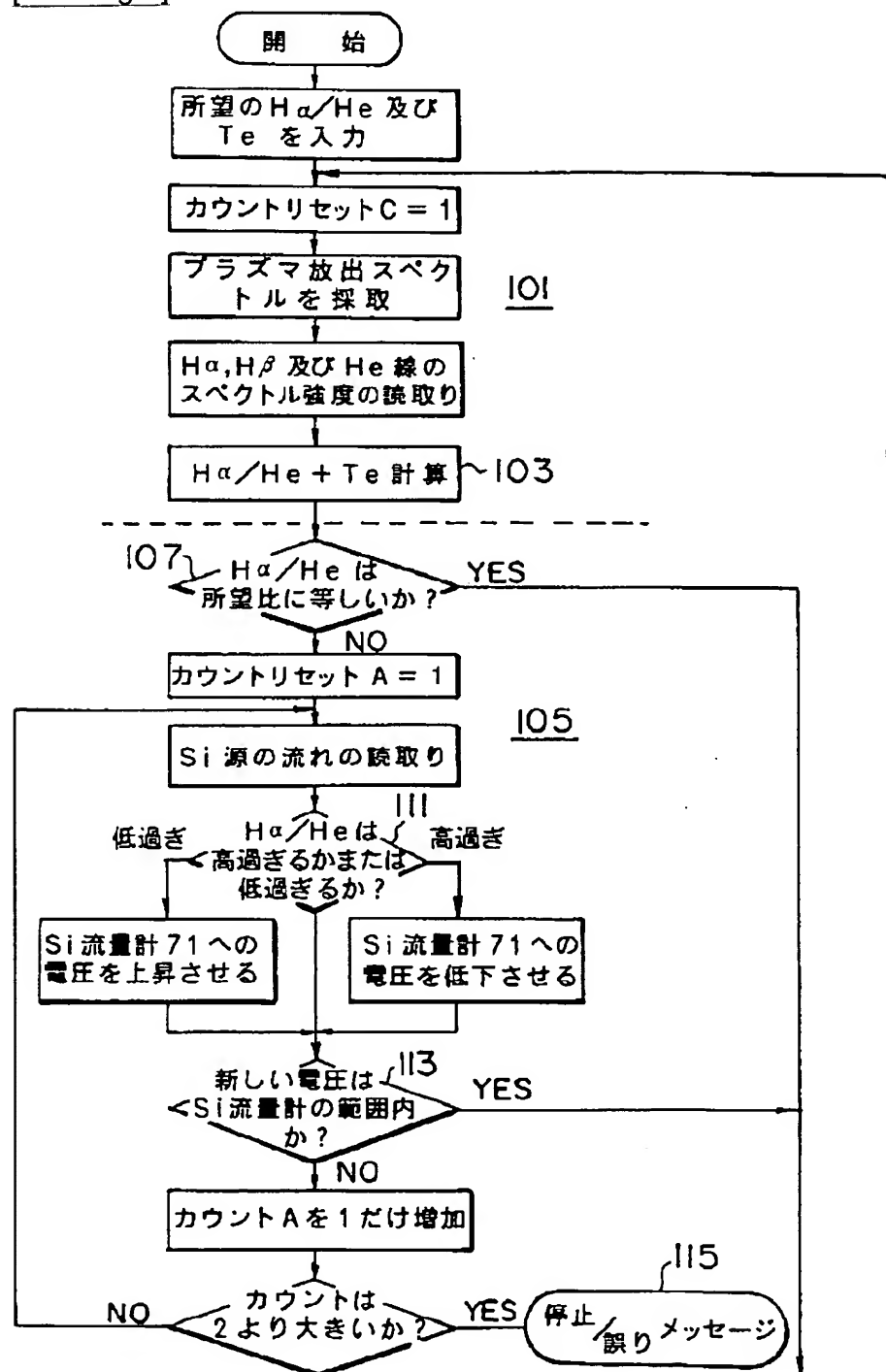


[Drawing 12]



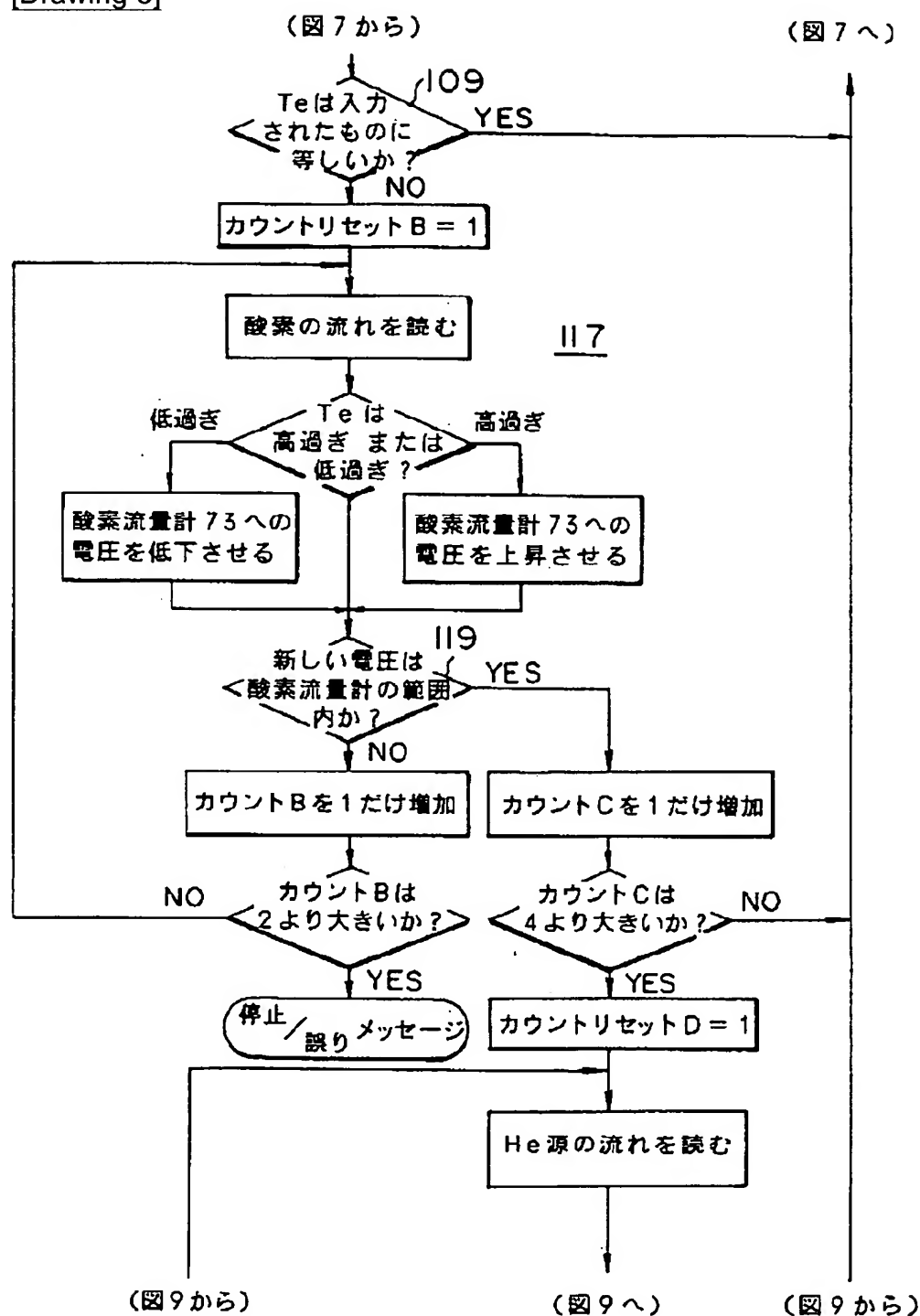


[Drawing 7]

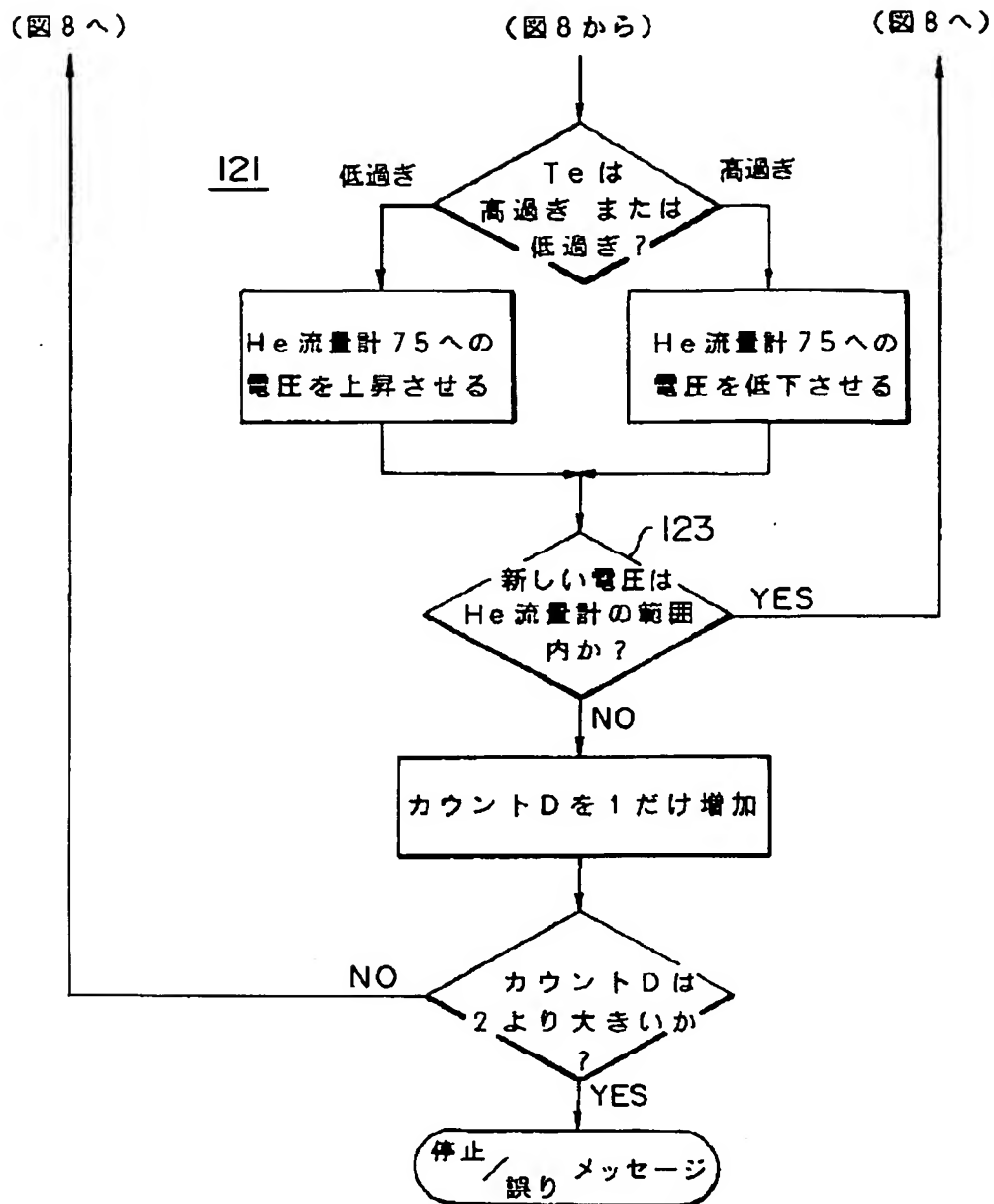


(図8へ) (図8から)

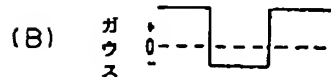
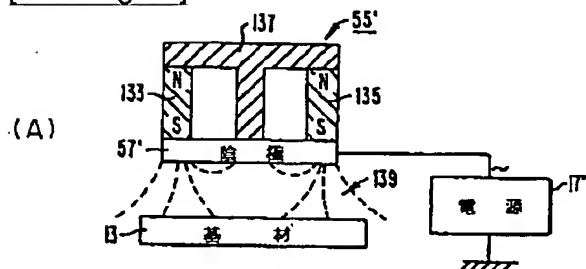
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 11]



---

[Translation done.]

PC-8929  
(9)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-108255

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/40		7325-4K		
16/50		7325-4K		
H 0 1 L 21/205				
21/31	C			

審査請求 有 請求項の数15(全 14 頁)

(21)出願番号	特願平3-282334	(71)出願人	591021833 ザ ビーオーシー グループ インコーポ レイテッド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07974ニュー プロヴィデンス マーリー ヒル マウンテン アベニュー 575
(22)出願日	平成3年(1991)8月2日	(72)発明者	ジョン ティー フェルト アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94501 アラメダ カルホーン ストリー ト 2624
(31)優先権主張番号	5 6 2 1 1 9	(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)
(32)優先日	1990年8月3日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

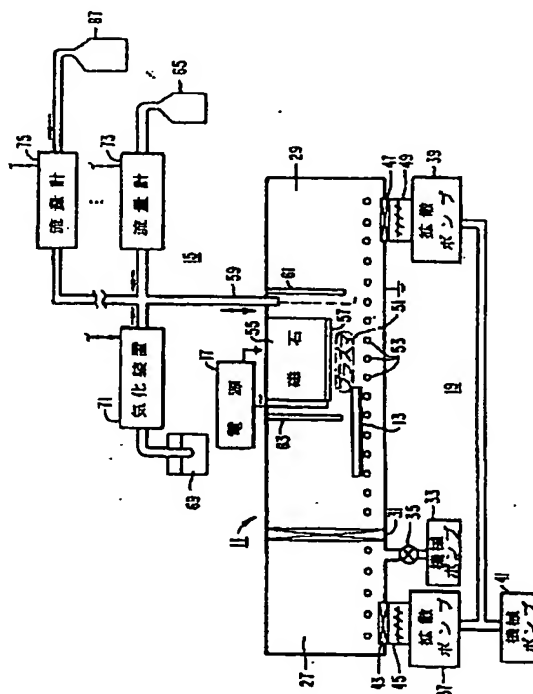
(54)【発明の名称】 蒸気障壁特性を有するシリコン酸化物基薄膜の製造方法及びこの方法によって製造した物品

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、小さい、または大きい基材上に、商業的に実現可能な速度で、好ましくは予め選択されたガス障壁特性を呈するように、接着力が大きく硬いシリコン酸化物基薄膜を再現可能に沈積させることである。

【構成】 揮発した有機シリコン化合物、酸素及び不活性ガスを含むガス流を準備する段階と、プラズマ内に取り外しできるように位置決め可能な基材を収納する予め排気した室内に、ガス流から誘導したグロー放電プラズマを確立する段階と、基材をプラズマ内に位置決めして室内の圧力を約100ミクロン以下に維持し、プラズマ内に流すガス流を制御しながらガス流の反応生成物であるシリコン酸化物の層を約1000オングストローム以下の所定の厚みで基材上に沈積せしめる段階とを具備する。

【効果】 従来の同種被膜よりも遥かに薄いにもかかわらず、遥かに低いガス透過速度特性、例えば0.04 cc/100 in<sup>2</sup>/日を有する薄膜が得られ、食品、医療等の分野での応用が期待できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸気障壁特性を有するシリコン酸化物基  
薄膜を沈積せしめる方法であって、

揮発した有機シリコン化合物、酸素、及び不活性ガスを  
含むガス流を準備する段階と、

プラズマ内に取り外しできるように位置決め可能な基材  
を収納する予め排気した室内に、ガス流から誘導したグ  
ロー放電プラズマを確立する段階と、

基材をプラズマ内に位置決めして室内の圧力を約100  
ミクロン以下に維持し、プラズマ内に流すガス流を制御 10  
しながらガス流の反応生成物であるシリコン酸化物の層  
を約1000オングストローム以下の所定の厚みで基材  
上に沈積せしめる段階とを具備することを特徴とする方  
法。

【請求項2】 ガス流内の不活性ガスが、ヘリウムまた  
はアルゴンを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 有機シリコン化合物が、1、1、3、3  
テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキ  
サン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシ  
シラン、ビニルトリメトキシシラン、またはヘキサメチル 20  
ジシラザンである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 沈積せしめるシリコン酸化物が、実質的  
に無機質である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 所定の厚みが、約600オングストローム  
以下である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 シリコン酸化物層の酸素透過率が、約  
 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ となるように所定の厚み  
を選択する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 シリコン酸化物層の所定の厚みが、約1  
00乃至約400オングストロームである請求項1に記 30  
載の方法。

【請求項8】 基材が柔軟である請求項1に記載の方  
法。

【請求項9】 基材の厚みが約10ミル以下であり、層  
が酸素の透過に対して障壁を形成し、その酸素透過率が  
約 $0.04 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下である請求項8  
に記載の方法。

【請求項10】 ある表面を限定している柔軟なポリマ  
基材と、この表面によって担持されている約1000オ  
ングストローム以下の厚みの薄膜とからなり、ポリマ表 40  
面と薄膜とが一緒になって約 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$   
以下の酸素ガス透過率を有することを特徴とする物  
品。

【請求項11】 薄膜が、実質的に無機質シリコン酸化  
物である請求項10に記載の物品。

【請求項12】 薄膜の厚みが、約600オングストロ  
ーム以下である請求項10または11に記載の物品。

【請求項13】 薄膜の厚みが約100乃至約400オ  
ングストロームであり、透過率が約 $0.04 \text{ cc}/100  
0 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下である請求項11に記載の物品。 50

【請求項14】 基材の厚みが、約1ミルまたはそれ以  
下である請求項10に記載の物品。

【請求項15】 基材が、ポリエチレンテレフタレート  
またはポリカーボネートを含む請求項14に記載の物  
品。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン酸化物基薄膜  
の沈積に関し、具体的にはガス透過に対して障壁となり  
包装応用に有用なシリコン酸化物基薄膜を基材上にプラ  
ズマ強化型沈積させることに関する。本発明は、部分的  
に、1989年10月24日付出願の07/426, 5  
14号及び1987年7月15日付出願の07/07  
3, 792号（現在は破棄）の継続である。

【従来の技術】プラズマによるポリマ化は、種々の基材  
上に薄膜を形成する技術として周知である。例えば、酸  
素、窒素酸化物、またはアンモニアを伴って、または伴  
わずにシランの混合体をプラズマによってポリマ化して  
シリコン酸化物薄膜を形成させてきた。しかし、シラン  
は嫌な匂いを発し、呼吸器を刺激する恐れがあり、また  
自然性であり、腐食性である。ある種の関心がシランか  
ら、プラズマからの有機薄膜の沈積に向けられてきた。  
例えば1983年シャーマ及びヤスダ著“固体薄膜、1  
10”171～184ページには幾つかの有機シリコン  
化合物から薄膜を形成する方法が述べられており、その  
中でシリコン基ポリマを沈積させること、及び酸素ガスを  
添加してマグネトロングロー放電によるテトラメチル  
ジシロキサンのプラズマポリマ化も述べられている。  
このようにして形成させた薄膜は最初の有機シリコン材  
料に比して炭素対シリコン比は低下しているが、それ  
でも相当量の炭素を含んでいる。しかし、薄膜のシリコ  
ンが濃縮されているにもかかわらず、送給混合体に酸素  
が含まれているためにポリマの接着力は貧弱である。1  
985年12月10日付合衆国特許4, 557, 946  
号には、基材を加熱しプラズマ電力レベルを制御するこ  
とによって有機シリコン化合物からプラズマポリマ化し  
た被膜を作り、基材上に水分を通さない壁（水分障壁）  
を形成させることが記載されている。また1986年7  
月8日付合衆国特許4, 599, 678号ではグロー放  
電内で有機シリコンを使用し、基材を50°Cを超える  
温度まで加熱して薄膜コンデンサを被膜している。

【発明が解決しようとする課題】一般に、有機シリコン  
から形成される薄膜は比較的低い沈積速度で（例えばス  
パッタリングと比較して）形成され、軟化する傾向があ  
り、ぼやけることが多かった。また上記両特許のように  
基材を加熱しなければならないこともある種の基材にと  
っては欠点である。プラズマ強化沈積に有機シリコン化  
合物を使用する際の別の問題は、ポリマ化条件の変動  
と、沈積中に制御が失われることである。プラズマプロ  
セスを制御するために使用される伝統的な方法は、電  
力、圧力及び流量を監視してプロセスを制御しようとす

るものであった。しかし、これら3つの変数は入力を表すものであり、生産中の薄膜を制御するものではない。その結果、このようなプロセスの規模を拡大することは極めて複雑になる。水、酸素、及び二酸化炭素のような蒸気に対する透過率が低い薄膜は、種々の応用において有用である。このような応用の1つは食品の包装である。若干の薄膜は、典型的には材料の複合である。例えば、1つの層が(ポリエチレンまたはポリプロピレンのような)柔軟なポリマであり、別の層がこの1つの層上に被膜されているか、または1つの層と同じ広がりを持つことが多く、障壁層として役立っている。障壁層は実質的に有機物を基とするか、または実質的に無機物を基とするものとして見ることができる。有利なことには無機質障壁被膜は、典型的に不活性である。これらの無機質被膜は、真空沈積室内で薄い層として製造することができる。例えば、1969年5月6日付合衆国特許3,442,686号に記載の包装用薄膜複合体は、真空室内において一酸化シリコンを電子ビームで蒸発させて0.2乃至2ミクロンの範囲のシリコン酸化物被膜としたものである。これらの無機質被膜は実質的に連続的であると記述されている。最近では、1987年10月27日付合衆国特許4,702,963号に無機質被膜の薄膜を有する柔軟なポリマ包装用フィルムが記載されている。これらの無機質被膜は二酸化シリコンまたは一酸化シリコンであり、少なくともクロム、タンタル、ニッケル、モリブデン、またはこれらの材料の酸化物を同時に沈積させてあり、接着層として役立つ他にガス及び蒸気の透過率を低下させるのを援助するという。例示されている層の厚みは1000及び2500オングストロームであり、真空沈積室を有するロール被膜装置によって製造されている。しかし、上記3,442,686号特許による障壁被膜の酸素透過速度特性は約 $0.2 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 程度であり、また水蒸気透過速度特性は約 $0.2 \text{ g}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 程度である。上記4,702,963号特許に例示されている包装用フィルムはやや良い障壁特性を有してはいるが、酸素透過速度特性は約 $0.17 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 程度であり、また水蒸気透過速度特性は約 $0.07 \text{ g}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 程度である。包装される材料が酸素によって極めて劣化しやすい食品、飲料、及び医療において多くの応用が存在するが、これらの値は望まれているよりはまだ高い。勿論、異なる材料の層の付加及びアルミニウム処理の両方または何れか一方によって、障壁特性を更に改善することは可能であるが、毒性を伴うこと、及び費用がかかることからリサイクルの可能性を損なうことになる。

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、小さい、または大きい基材上に、商業的に実現可能な速度で、好ましくは予め選択されたガス障壁特性を呈するように、接着力が大きく硬いシリコン酸化物基薄膜を再現

可能に沈積させることである。本発明の1面としての接着性シリコン酸化物基薄膜を沈積させる方法は、少なくとも3つの成分を有するガス流を準備する段階と、プラズマ内に取り外しできるように位置決めされる柔軟な基材を収納する予め排気した室内に、ガス流またはその成分の1つから誘導したグロー放電プラズマを確立する段階と、基材をプラズマ内に位置決めし、プラズマ内に流すガス流を制御しながら所定の厚み、好ましくは約1000オングストローム以下のシリコン酸化物の層を基材上に沈積せしめる段階とを具備する。沈積中、圧力は約0.1トル以下に維持する。ガス流は、揮発した有機シリコン化合物、酸素、及びヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスを含む。ガス流は、室外で有機シリコンを揮発させ、その計量された量と酸素及び不活性ガスとを混合することによってプラズマ内へ制御しながら流す。プラズマ内へのガスの流れは、不活性ガス輝線(放出線)及びプラズマ内の電子温度に対する水素(アルファ)の値を監視しながら、沈積中のガス流内の成分の量を調整するとによって制御することが好ましい。流れ制御は、所定の厚みを有するシリコン酸化物層を沈積させることを含む。本発明の薄膜は、良好なガス透過障壁特性を有する実質的に不活性な薄膜を望む応用に対して、大きい、または小さい種々の基材上に制御可能なように沈積させることができる。ガス透過特性が薄膜の厚みの関数であり、驚くべきことには最高の障壁特性を与える最適範囲が存在し、この最適範囲外では、つまり薄膜がこの範囲より厚くても、または薄くても望ましい障壁特性が得られないことが分かった。本発明の別の面である物品は、ある表面を限定する柔軟なポリマ基材と、この表面によって担持されている薄膜とからなる。ポリマ表面と薄膜とは一緒になって約 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下の酸素ガス透過率を呈し、また薄膜の厚みは約1000オングストローム以下、より好ましくは約600オングストローム以下であり、最も好ましい約100乃至約400オングストロームにすると被膜した表面の酸素透過率は約 $0.04 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{日}$ 以下になる。この物品は、医療応用における血清及び血液袋、酸素に極めて鋭敏な食品の包装のように、優れた蒸気及びガス障壁特性を有する不活性で、且つ柔軟な包装を必要とする場合に有用である。

【実施例】本発明は、硬く、接着性があり、実質的に無機質で、且つ優れたガス障壁特性を有するシリコン酸化物基薄膜を沈積させる方法を提供する。このような薄膜を本発明により種々の基材(柔軟な及び堅固な)上に沈積させたところ、好ましいことには柔軟な基材の場合薄膜の厚みは約1000オングストローム以下であった。

“柔軟な基材”とは一般に約10ミル厚以下の基材をいう。極めて薄い薄膜は良好な蒸気障壁特性を呈し、また厚い薄膜を得ることはできるが通常は厚い薄膜は柔軟な基材上における蒸気障壁応用に対しては望ましいもの

ではない。本発明によって被膜される柔軟な基材は所望の応用に依存して変化しよう。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) またはポリカーボネート (PC) 樹脂のような食品包装に有用な種々の柔軟なプラスチックを本発明によって被膜して、酸素、二酸化炭素または水分の浸透を防ぐことができる。柔軟な基材の厚みは約10ミルまでではあるが、食品包装応用におけるこれらの基材の厚みは通常は約0.5~1ミルである。プロセスの最初の材料は有機シリコンであるが、結合分析から明白のように、薄膜は実質的に無機質である。しかし、後述するように、もし望むならば、シリコンの性質の薄膜を準備することができる。本発明によって沈積される典型的な実質的に無機質のシリコン酸化物基薄膜は、高度の橋かけ結合 (フーリエ変換赤外分光器、即ちFTIRによって決定) であることを特徴としている。本発明の方法は、予め排気した室内において、少なくとも3つの成分、即ち揮発した有機シリコン成分と、酸素成分と、不活性ガス成分とを含むガス流からグロー放電によって遂行される。揮発した有機シリコン成分を有する酸素成分と不活性ガス成分との組合わせが、薄膜の硬さ特性を著しく増加させることが分かった。酸素だけと組合わせた有機シリコン、またはヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスだけと組合わせた有機シリコンを用いて作られた薄膜の硬さは、ASTM D3363-74 (薄膜の硬さの標準試験方法) ベンシル試験による測定では2または3にしか過ぎない。これに対して本発明によって作られた薄膜の同じ試験による硬さは約7乃至約9+である。これらの数値は0乃至10に目盛りされており、ASTM D3363-74に従って傷付けた場合、0は最小のかき傷抵抗を意味し、10は被膜に何等の損傷もないことを意味する。従って本発明による薄膜は、酸素または不活性ガスの何れかと組合わせた揮発した有機シリコン成分を沈積させた薄膜に対して、典型的には2乃至3倍の硬さを有していることになる。ガス流のための適当な有機シリコン化合物は、ほぼ周囲温度において液体であり、揮発した時の沸点は周囲温度より高い。これらには、メチルシラン、ジメチルシラン、フェニルシラン、ヘキサメチルジシラン、1, 1, 2, 2テトラメチルジシラン、ビス (トリメチルシリル) メタン、ビス (ジメチルシリル) メタン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルトetraメチルジシロキサン、ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、及びトリビニルペンタメチル・トリシロキサンが含まれる。有機シリコンの中で好ましいのは、1, 1, 3, 3テトラメチルジシロキサン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシラザンである。これらの好ましい有機シリコン化合物の沸点は、それぞれ101°C、55.5°C、102°C、123°C、及び127°Cである。揮発した有機シリコン成分は、室内へ流し込む前に酸素

成分及び不活性成分と混合することが好ましい。このように混合されるガスの量は、ガス流成分の流量比を調整可能のように制御するために、流量制御装置によって制御する。沈積中のガス流の有機シリコン化合物及び酸素は、例えば流量比を約1.7:1とすることができ、ガス流内の不活性ガスは好ましくはヘリウムまたはアルゴンであり、より好ましくはヘリウムである。不活性ガスがヘリウムである場合、有機シリコン、酸素及び不活性ガスの適当な流量比は約1:0.6; 1.2である。しかし、もし望むのであれば、他の流量比であっても差し支えない。ガス流に必要な有機シリコン、酸素及び不活性ガスの他に、少量の (有機シリコンに対して約1:1より多くない、より好ましくは有機シリコンに対して約0.4乃至0.11:1) 1またはそれ以上の付加的なガス状の化合物を含ませて特に望ましい特性を得てもよい。例えば、プロピレンのような低炭化水素を含ませると、沈積された薄膜に屢々要求される多くの特性 (光透過性を除く) が改善され、結合分析によれば薄膜は本質的に二酸化シリコンであることを示す。しかし、メタンまたはアセチレンを使用すると、本質的にシリコンである薄膜が得られる。ガス流に少量のガス状窒素を含ませると、沈積速度が増し、ガラス上の光の透過及び反射特性が改善され、N<sub>2</sub>の量に伴って屈折率が変化する。ガス流に亜酸化窒素を付加すると沈積速度が増し、光学的特性は改善されるが、薄膜の硬さが低下する傾向を見せる。特に好ましいガス流組成は、20乃至40SCCMの有機シリコンと、20乃至40SCCMのO<sub>2</sub>と、40乃至60SCCMのHeと、1乃至10SCCMのプロピレンと、5乃至20SCCMのN<sub>2</sub>を有するものである。本発明の方法を実施する場合には、予め排気した室内にグロー放電プラズマを確立させる。このプラズマは1またはそれ以上のガス流成分から誘導し、より好ましくはガス流自体から誘導する。所望の基材をプラズマ内に、好ましくは閉じ込められたプラズマの近傍にう位置決めし、ガス流を制御しながらプラズマ内に流す。基材は、所望の薄膜厚が得られるように十分な回数にわたって、閉じ込められたプラズマの近傍でプラズマに近づけたり遠ざけたりさせる。本発明の方法は、比較的高電力と極めて低圧で実施することが好ましい。即ち、例えば殆どの薄膜は約1000ワット (40kHz) で作成されたが、あるものは375ワット (13.56MHz) で、またあるものは直流300ワットで作成された。沈積中、圧力は約100ミクロン (0.1トル) に維持すべきであり、好ましくは薄膜沈積中の室圧は約8乃至40ミクロンとする。基材は装置から電氣的に絶縁し (プラズマ内にある時の“電氣的”接触を除く)、沈積中は約80°C以下の温度である。即ち基材を計画的に加熱することはしない。流れの制御は所望の薄膜特性によって異なるが、好ましいのは不活性ガス輝線とプラズマ内の電子温度に対する水素 (アルファ) の比を監視



することである。本発明を実施できる真空装置の概要と、好ましい診断方法とに関して以下に説明する。

#### 装置の概要

図1に概要を示す装置は、閉じられた反応室11を含み、この室内にプラズマが形成され、またな基材の上に材料の薄膜を沈積させるために基材13が配置される。基材13は、金属、ガラス、プラスチック、その他の被膜される材料のような真空中に耐え得る材料である。1またはそれ以上のガスを、ガス供給装置15によって反応室へ供給する。電源17によって電界を発生させ、圧力制御装置19によって低圧を維持する。プラズマの可視及び近可視（特に紫外範囲）放出を結合する適切な技法で光ファイバ光伝送媒体23を通して光放出分光分析計21を反応室11に接続する。反応室の側壁に石英の窓24を設けて、プラズマ放出を外部の光媒体に結合するのに使用する。コンピュータ制御部分を含む装置制御装置25は、装置からステータス情報を受信し、装置へ制御命令を送信するように装置の他の各成分に接続されている。図1の装置においては、反応室11はプラズマ強化型化学蒸着（PECVD）またはプラズマポリマ化プロセスの何れかを遂行するのに適切な型である。図1の装置の若干の成分に関し図2に基づいてPECVDまたはプラズマポリマ化プロセスの例によってより詳細に説明する。反応室11は分離ゲート弁31によってロードロック区画27とプロセス区画29とに分割されている。圧力制御装置19は、弁35によってロードロック室27に通じている機械ポンプ33を含む。圧力制御装置は、拡散ポンプ37及び39と、付属する機械ポンプ41をも含む。拡散ポンプ37は、分離ゲート弁43及び調整可能なバッフル45を通してロードロック区画27に通じている。同様に、拡散ポンプ39は分離ゲート弁47及び調整可能なバッフル49を通してプロセス室29に通じている。バッフル49は、被膜プロセスが遂行されている間内部圧力を所望値に維持するために、装置制御装置25によって制御される。被膜される基材は、先ず弁31を閉じてからロードロック区画27内にロードされる。次に機械ポンプ33が高真空領域に殆ど近い圧力まで減圧する。その段階拡散ポンプ37が作動して圧力を更に下げ、約 $5 \times 10^{-6}$  トルにする。PECVDまたはプラズマポリマ化プロセスの場合の動作圧力は、典型的には30ミクロン付近であり、これは反応室内へプロセスガスを流入させ、バッフル49を使用して拡散ポンプ39を絞ることによって達成される。ローディング及びアンローディング中、拡散ポンプ39は沈積区画即ちプロセス区画29を動作圧力に維持する。ロードロック区画27をベース圧力まで減圧してから、弁31を開いて基材13をプロセス区画29内へ移動させる。プラズマが形成されている領域51を通して基材13を前後に運動させる手段が設けられている。説明中の例示装置では、これは電気的に絶縁するOリングスベ

サを有し基材を保持するアルミニウム製の複数のローラ53によって達成する。これらのローラまたは類似材料は電動機源（図示せず）によって駆動され、それらの軸を中心として制御された速度で回転するので基材を移動させることになる。沈積中、基材13上に所望の均一の厚みの薄膜を形成させるために、基材13を複数回にわたってプラズマ51を通して前後に通過させることができる。代替として、またより好ましくは、ロール被膜装置を使用して1回の通過で再現可能な厚みの被膜を得ることができる。磁気構造55と陰極57とからなるマグネトロンが区画29内に位置決めされている。電源17の出力は、陰極57と反応室11の金属製本体との間に接続されている。マグネトロンは、適切なガスがプロセス区画29内に導入されると領域51内にプラズマを発生させるための磁界及び電界の組合わせを作る。基材13は電気的に絶縁され、プラズマ領域51を直接通過する。領域51内にプラズマを形成させるのに必要なガス状成分は、導管59によって沈積室（正確にはプロセス区画）29内に導入される。長手方向に複数のガス供給ノズルを有する管（図示せず）が、室29の幅（図2の紙面へ入る方向）を横切って位置決めされている。供給管から拡散ポンプ39まで沈積室29内を流れるガス流を、図2では破線で示してある。ガスを、プラズマ領域51のポンプ39に近い方の側に導入すると好ましいことが分かった。しかし1以上の拡散ポンプ39を使用してガスの導入をポンプに対して平衡させてもよい。マグネトロンの両側の1対のバッフル61及び63は、ガス流をプラズマ領域51内に閉じ込めるのを援助することができる。勿論、導管59に接続される特定のガス供給装置15の数は、どれ程多くのガスを混合するのか、及びこれらのガスの性質に依存する。図2の例では、2つの分離した高圧のガスの源65及び67を使用しているが、他のプロセスではこれらのガス源の数を少なくしたり、付加したりすることは差し支えない。また、この特定の例には、気化させる液体材料の源69が設けられている。気化装置71（これも流れを制御する）は、装置制御装置25からの制御信号に従って入力導管59への所望の蒸気流を供給する。同様に、高圧ガス65及び67は、それぞれ個別に制御されている流量計73及び75を通して送給される。プラズマ51の、従って基材13上に沈積される薄膜の重要な制御は、導管59を通過して沈積室29内へ流入する各ガス成分の特性を調節する能力によって与えられる。流量計73及び75、及び気化装置71はそれぞれ通過するガスの流量に比例する電気信号を装置制御装置25へ供給し、また装置制御装置25からの信号に応答して流量を調節し、制御する。

#### プラズマ診断及び制御

この節で説明する装置と手順の主目的は、均一な特性を有する薄膜を再現可能なように生産する連続的な、且つ商業的に実施可能なプロセス内に使用するために図1

及び図2に関して説明した装置を適合せしめることである。このような装置の特定例を図3乃至図9に基づいて説明する。この実施例では液体69は有機シリコンであり、加圧ガス65及び67はそれぞれ酸素及びヘリウムである。例として選択した有機シリコンはヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)であり、その構造を図4(A)に示す。この例示PECVDプロセスによって製造された薄膜は極めて硬く、耐かき傷性があり、光学的に澄んでおり、そして基材に良く接着する。以下に特定例に関して説明する診断及び制御は、他の特定プラズマプロセス及び薄膜沈積プロセスにおける開始ガス材料へ広く且つ一般的に適用される。図3は、上述したガスの組合せによってプロセス室29内で形成されたプラズマから、図1の分光分析計21によって得た光学的放出スペクトルの例である。測定された3つの強い輝線強度はプラズマの特性を診断するのに使用され、次いでプラズマを所望の状態に維持するのに必要なガス状組成の相対的な割合を調整するために使用される。これらの線は、波長約657.1nmの水素アルファ線81と、波長約486.1nmの水素ベータ線と、波長約501.8nmのヘリウム輝線85である。これら3つの放出ピークはスペクトルの周囲部分の強度に対して極めて強く、また帯域幅が極めて狭いから、分光分析計21の解像能力は1nmであればよく、これは市販の計器の解像力の範囲に十分入っている。未知の変数及び不要の光学信号雑音の効果を排除するために、これらの強度レベルの比を使用してプラズマの診断及びプロセスの制御を行う。この例では、水素アルファ線81の強度と、ヘリウム線85の強度との比を使用して気化装置71を通るシリコン源材料蒸気の流量を制御している。この比が参照値を超えるとコンピュータ制御装置25は気化装置71に、他のガスの流量に影響することなくシリコン材料蒸気の流量を低下せしめる。またもしこの比が参照値より低くなると気化装置71が開いてシリコン源材料蒸気の流量を増加させる。使用される第2の比は、プラズマ内の単一の原子または分子種の2つの輝線の強度の比である。この特定例では、水素アルファ線81の強度と、水素ベータ線83の強度とを使用している。後述するように、この比はプラズマの平均電子エネルギー(平均電子温度 $T_e$ )に比例する。この比またはそれから計算される $T_e$ が参照値を超えると、コンピュータ制御装置25は流量計73に、シリコン源蒸気またはヘリウムの流量に影響を与えることなく、酸素の流量を増加させる。もし強度比またはそれから計算された $T_e$ が参照値より低くなると、酸素の流量は減少せしめられる。酸素の割合が高くなると、このガス状混合体の主電子源である原子水素との組合せによって、平均電子エネルギーが低くなるものと考えられる。ここで例示プラズマの性質を検討し、輝線強度比の関係について説明する。図4(A)はシリコン源蒸気の分子を示す。部分Si-O-Siを基

材上に沈積させることが望ましい。図4(A)に示してあるように、シリコン原子と酸素原子との結合エネルギーは、この分子内の他の結合より遥かに高い。この結合強度は8.31電子ボルトである。シリコン原子とメチル群 $\text{CH}_3$ との間の結合は4.53電子ボルトである。図4(B)は、3.51電子ボルトの炭素/水素結合を有するメチル群を示す。従って、シリコン源分子と衝突する高エネルギー電子が分布しているプラズマ内では、電子と分子との衝突がSi-O-Si成分に影響を与えずに分子の残余からメチル群または水素を破碎させる確率が高い。プラズマ内に導入される酸素は、水素及び炭素と化合して種々のガス及び蒸気成分を形成し、これらが拡散ポンプ39を通してプロセス室29から排出されるものと考えられる。これは、プラズマガスの酸素成分の別の恩恵である。この例では、沈積した薄膜から炭素を最小にする、または完全に排除することが望ましい。無機質薄膜がゴールなのである。プラズマ内の電子の母集団のエネルギーの理論的マックスウエル分布を図5に示す。実線曲線87は1つのこのような分布を示している。曲線87によって表されている電子母集団は平均エネルギー $T_e$ を有している。電子の母集団がより高いエネルギーを有している場合には、破線89で示すようにエネルギー分布が移動するが基本的形状は保っている。同様に、もし電子の母集団の総合エネルギーが低下すると、鎖線91で示すように曲線は低い位置に移る。図5から、電子エネルギー分布曲線の適切な位置は、Si-C結合を破るのに十分なエネルギーを有する電子の密度が、Si-O結合を望ましくなく破るのに十分に大きいエネルギーを有する電子の密度よりも遥かに大きいところであることが分かる。図5の曲線の形状から、縦軸の電子密度目盛りが対数目盛りであることを考えれば、このような箇所が実際に存在することが分かる。実際に、実線87によって表される分布は、 $T_e$ が1.0をやや超えていることが望ましいこの例においてはほぼ最適であることが分かった。また図5には、図3で説明した3つの輝線も示してあることに注目されたい。水素アルファ線93は約12電子ボルトに位置しており、水素ベータ線95は約12.7電子ボルトに位置しており、そしてヘリウム線97は約23電子ボルトに位置している。これらのエネルギーは、原子がその励起状態から緩和する時に監視している波長の放射を放出するのに水素またはヘリウム原子が自由電子との衝突によって吸収しなければならないエネルギーを表している。図6は、このことを示す水素原子のエネルギー図である。12.07電子ボルト以上の電子との衝突はその原子を励起し始め、その電子をグラウンドエネルギー量子レベル $n=0$ からより高いエネルギー量子レベル $n=3$ まで移動させる。この励起された電子が次に低いエネルギー量子レベル $n=2$ へ移ると、水素アルファ波長線光子が放出される。同様に、励起された水素原子が12.73電子ボルトより大きいエネルギーの電子と衝

突すると、その励起された状態  $n=4$  エネルギー量子レベルから緩和されて  $n=2$  エネルギー量子レベルへ戻り、この時水素ベータ波長線光子を放出する。その結果、これらの水素輝線の強度はこれらのエネルギーレベルを有するプラズマ内の電子の密度に比例する。従ってこれらの水素輝線の強度比がこれらの密度の比を表すのである。これはマックスウエル電子密度曲線をこれらの2点に実効的に適合可能ならしめるので、これから平均電子温度  $T_e$  を決定することができる。しかし、図5の電子エネルギー曲線の高エネルギーの“尾”は望ましく分離して測定される。曲線によって表される電子密度はエネルギー分布曲線の主部内のエネルギーレベルにあるから、水素線強度比は曲線の残余を限定するのに適している。しかし高いエネルギーレベルにおける密度分布は、同時に極めて低いレベルまで低下できる。これは無効なエネルギー結合によるものと考えられる。従って、高エネルギーレベルにおける分離した測定も遂行されるのである。この例では、ヘリウム輝線が選択され、これは参照としての水素線の1つ、好ましくは水素アルファ線との比がとられる。この望ましい比は沈積プロセスに先立って決定され、測定された比はこの標準と比較され、必要な調整を実時間で行う。図5の曲線の“尾”によって表される高エネルギー電子の量は、これが高度の薄膜橋かけ結合によって沈積される薄膜の硬さを改善することが知られているから基材上に直接衝突する場合には一般的に望ましい。薄膜内の応力も減少し、その結果薄膜の基材への接着が良好になる。プラズマ内のヘリウム線強度に対する水素アルファ線強度の比が低いのはこれらの望ましい結果を予測している。この第2の比を形成するに当たってヘリウム輝線を使用することは、ヘリウムが不活性であることから有利である。このガスはプラズマの他のガス成分と化合しない。どの不活性ガスもこの有利さを有しており、曲線の“尾”部分内に輝線を呈する。この例では不活性ガスは主として、電界の確立によってプラズマが点弧する時に初期電子源を助長するために使用されている。しかし不活性ガスはこの付加的な診断にも使用される。測定された強度と比とから、遂行されるプロセスのために図5の電子エネルギー分布曲線を変更する必要があることが決定されると、それは多くの方法で遂行される。電源17の励起周波数を増加させて行くと、電子の平均エネルギーは少なくとも電子が急速に変化する電界に追従できなくなる点までは増加する。電源17の電力は沈積室の精密なジオメトリに依存して電子エネルギー分布に影響を与え、電力を増加させると電子エネルギーが増加する。調整できる別の変数は、プラズマ内の分子の滞留時間を変化させ、衝突の機会を増加させる合計ガス流である。区画29内の圧力もある範囲内で分子エネルギーに影響する。しかしこの特定の例で使用した技術はこれらの変数を一定レベルに保ち、代わりに反応区画29内への個々のガスの流量を変えている。アルファおよびベータ水素輝線

強度の比から平均電子温度  $T_e$  を決定することは極めて重要である。プラズマの電子温度をその放出スペクトルから決定することも提唱されているが、不可能ではないにしても極めて困難である。電子温度と特定の輝線の強度との間の数学的関係は以前から知られていた。しかし、これらの数学的関係もプラズマ内の分子及び電子密度のような付加的な未知数を含んでいる。このように多くの未知数を含んでいると、これらの式を使用して輝線の強度から直接電子温度を正確に決定すること不可能である。しかし、プラズマ内の単一の種からの2つの輝線の強度の比をとれば（水素のアルファ線とベータ線との比をとるように）、これらの他の変数は数学的に消去され、結果には影響しなくなる。この計算は“コールド”プラズマを想定しており、平均イオンエネルギーは平均電子エネルギーと比較してきわめて低い。図7乃至図9は、3つの輝線の強度を監視し、電子温度分布を受け入れ可能な範囲内に維持するのに必要な個々のガス状成分を調整する制御用コンピュータプログラムの流れ図である。図7乃至図9のプロセスは幾つかの機能モジュールに記述されている。最初のモジュール101は所望のプラズマパラメータと実際に存在しているプラズマパラメータの両方の情報を要求する。図示のように、所望平均電子温度  $T_e$  を入力し、次いでプラズマ内に何が存在するかを計算することが好ましい。何故ならば、これはプロセス操作員に既知の量を扱わせることができるからである。しかし  $T_e$  は水素アルファ輝線と水素ベータ輝線との比に比例するから、この比自体はより簡単に図示の流れ図で  $T_e$  が出ているところと置換できる。それはプロセスが調整される線強度比のところである。もし装置のあるパラメータとして好ましい  $T_e$  が維持されていれば、段階103はその量を計算する。1989年12月19日付合衆国特許4,888,199号の付録には、段階103に示した2つの計算を遂行するアップルマッキントッシュコンピュータ用のBasic言語の源コードが記載されている。実際の量及び所望の量を装置が入手すると、処理アルゴリズムの次のモジュール105は水素アルファとヘリウム輝線との強度比を調べる。最初の段階107は実際の比と所望の比とを比較する。もしそれらが範囲内にあれば、処理段階105は完全に省略され、図8の次のモジュール117の段階109へジャンプする。しかしもし所望の比と実際の比が等しくなければ、段階111は気化装置71に、比較される比が互いに近づく方向に変化するようにシリコン源蒸気の流れを調節させる。モジュール105の段階113は、計算された電圧が気化装置71の範囲内にあるか否かを調べる。もし範囲内にあれば、処理は段階109へ進む。もし否であれば、モジュール105の処理ループが再度遂行される。もし第2の計算によっても電圧が気化装置71の範囲内になければ処理は停止され、段階115に示すように誤りメッセージが操作員に対して表示される。シリコン源

蒸気流量が調節されると、次の処理モジュール117は所望のT.と実際のT.との比較に应答してプラズマへの酸素の流れを調節する。もしこれらの量が許容範囲内であれば、処理ループは最初のモジュール101へループバックしてデータ取得と比較機能とを再び遂行し、プログラムの残余を進む。このようにプラズマ特性を常時監視することによってプラズマを実時間で制御することができ、均一な薄膜を得ることができ、そして基材毎の薄膜の特性の再現性が良好になる。プログラムモジュール117はモジュール105と全く同様に動作する。もし酸素供給流量計のために新たに計算された電圧がその流量計の範囲内にないことが段階119によって決定されれば、もう一度計算が行われる。もし電圧が2度目も範囲内になければ、処理は停止され誤りメッセージが表示される。しかし新しい酸素流量計制御電圧がその範囲内にあるものとすれば、処理は最初のモジュール101へ戻される。処理モジュール101、105及び117は合計4回遂行されてしまうまで繰り返される。4回繰り返した後、もし最後の計算ループがさらなる調整を酸素流量計に求めれば、次のモジュール121(図9)が遂行される。シリコン源及び酸素流量調節を4回繰り返した後、他の調節を遂行しなければならない。勿論、次の計算モジュール121へ進む前に許される処理サイクルの正確な数は変化させることができる。モジュール121もT.を調べるが、この場合はプラズマ室へのヘリウムガス流の調整のためである。不活性ガスを増加させるとより多くの電子が供給され、ガスを減少させると電子の数も減少する。モジュール105及び117におけるのと同様に、モジュール121の段階123はヘリウム流量計のために計算された電圧を調べる。ヘリウム流に対して適切な調整が行われてしまうと、処理は再び最初のモジュール101へ戻ってサイクルを再開する。勿論、説明したプロセスの細部には多くの変化が考えられ、そのようにして実施される基本的な輝線監視技術によって得られる長所を犠牲にすることなく変更して差し支えない。これらの技術は他のガスに対しても使用される。電源17の電力及び区画29内の圧力のプラズマ入力変数は上記アルゴリズムには自動的に調整される量として含まれていない。これらの量は少なくとも大きい処理パッチに対して固定しても満足できることが分かったからである。これは制御装置25を所望の電力及び圧力に設定することによって好ましく達成される。制御装置25には、もし設定した定レベルを維持する必要がある、これらの量を監視し調整する標準能力が与えられている。

#### マグネトロン構造

プラズマ室29内で使用されるマグネトロンは通常のプレーナマグネトロンの形状であってよく、その概要を図10に示す。図10(A)に示す磁石構造55は垂直断面図である。この構造は紙面に垂直な方向に伸びている

のである。図10(A)の構造は平衡型マグネトロンと呼ばれる。その磁力線131は全て外側のS極と中央のN極との間を走っている。周知のように、電子及びイオンは陰極とプロセス室の金属容器とによって形成される磁界力と電界力との組合わせの影響を受けて磁力線の周囲をらせん状に、且つ磁力線に沿って走行する。陰極57は一般にチタンまたは石英製であるが、図2の沈積装置内で使用される圧力が高いためにスパッタリングは防止される(スパッタリングの圧力は1乃至5ミクロン)。代替として、図11に示すように図2の装置に不平衡型マグネトロンを使用することができる。外側磁石133及び135は中央の軟鉄磁心137と組合わされている。S極だけが陰極57'に対して位置決めされており、N極は陰極から離されて配向されている。その結果磁力線の大部分はS極領域とN極領域との間を伸びる遙かに長い経路を走る。磁力線の僅かな部分だけが直接外側のS極面と中央の鉄心磁片との間を伸びる。その結果図11の磁力線139のような磁力線のパターンは基材13に向かい、それらの大部分が基材13の表面に実質的に垂直となる。これは、沈積された薄膜の若干の特性、例えばその硬さを改善することが知られている。また沈積速度は、図10の平衡型マグネトロン構造よりも図11の不平衡型マグネトロン構造の方が遙かによいことが分かった。平衡型マグネトロン及び不平衡型マグネトロンはそれぞれ図10(B)及び図11(B)に示すように陰極を横切る相対磁界強度分布を有している。図10(B)に示すように、中心における磁界強度は外側磁極の磁界強度の2倍である。しかし図11(B)の不平衡型磁石の場合には、中心磁界強度は各外側磁極の磁界強度に比して極めて弱い。陰極を横切る磁界強度分布のこの差が、磁力線139に異なる分布をもたらすのである。図10(A)及び図11(A)のマグネトロン構造は電源17の低周波動作に適している。周波数の例は40kHzである。しかし、数MHzの高周波のような遙かに高い周波数での動作から得られる長所もある。このような高周波装置の概要を図12に示す。マグネトロン55"は上述の平衡がたであっても不平衡型であってもよいが、不平衡型が好ましい。この場合陰極57"は非導電性の石英材料製である。高周波発生器141の出力はロッド143によって陰極57"に結合する。陰極57"におけるインピーダンス不連続による反射を最小にするために、高周波発生器141とロッド143との間にインピーダンスマッチング回路網145を挿入する。

#### 気化装置の構造

本発明を実施するのに好ましい気化装置が1989年7月11日付合衆国特許4,847,469号に記載されているので参照されたい。

#### 実験

以下に例示する全ての沈積は、ロールトゥロール装置及

び2つの拡散ポンプを有するAirco Solar Productus ILS-1600研究被膜装置を使用して以下に概要説明する手順により実施されたものである。ロードロックを含む室は約 $3 \times 10^{-5}$ トルより大きくないベース圧まで排気し、被膜すべきロールを装置内に配置した。一方気化装置は $100^{\circ}\text{C}$ の一定温度まで加熱して有機シリコンを蒸発させたがガス入口が開かれるまでは室と分離してあった。気化装置は有機シリコンの流量の読みを所望値に設定した。付加的な成分の流量も所望値に設定し、拡散ポンプ上のバップルを調整することによって室内の圧力を所望値に調節した。室内の圧力を安定させた後、電源を投入して所望の値に調整し、それによって室内にグロー放電プラズマを確立させた。圧力を再び安定させ、必要ならば調整した。所望のプロセス条件(電源の電力、電流及び電圧、室の圧力、ガス流、及び気化装置圧力)を選択した。適切な水素(アルファ)対不活性ガス比を見出すために制御プログラムからの放出スペクトルを使用した。室内へのヘリウム及び酸素流を、所望の水素(アルファ)対不活性ガス比が得られるまで調整した。次いで診断方法に従って

プロセス条件を監視し続け適切な調整を行いながら、ロール被膜装置によって基材をプラズマ領域を通して輸送し、所望の厚みの被膜を施した。所望の薄膜を得た後、装置の運転を停止し、被膜された基材を除去した。以下、次のような略語を使用することとする。

PET : ポリエチレンテレフタレート

TMDSO : 1, 1, 3, 3テトラメチルジシロキサン

SCCM : 標準立法センチメートル/分

ipm : インチ/分

H $\alpha$  : 657 nmにおける水素アルファ輝線

例1. 本発明の実施例を、0.5ミル厚のPET基材上

に形成させた。使用した有機シリコンはTMDSOであった。選択したプロセス条件は;

電力: 460ワット

電流: 0.97

電圧: 467

室圧: 37ミクロン

ガス流組成: TMDSO (15 SCCM); O $_2$  (45 SCCM); He (90 SCCM)

気化装置圧力: 200トル

10 水素(アルファ)対不活性ガス比: 0.58

線速度: 18 ipm

この薄い、柔軟なプラスチック基材上の本発明の薄膜の被膜の厚みは200オングストロームより薄いかまたはほぼその程度であり、測定された酸素ガス透過率は約0.04cc/100in $^2$ /日よりやや低く、水蒸気の透過率は約0.04g/100in $^2$ /日であった。シリコン酸化物のO:Si濃度比は約2:1であった。薄膜の厚み及び組成は、FTIR及び化学分析用電子分光法(ESCA)の両方または何れか一方によって決定した。

20 例2. 柔軟な基材上の本発明の薄膜のガス透過特性は薄膜の厚みの関数であるが、薄い柔軟な基材上によりよいガス透過特性を得るために、より厚い薄膜は必要ではない。基材に依存して、最大の障壁特性が得られる最適厚み範囲が存在することを発見したのである。0.5ミル厚のPET基材上に本発明に従って種々の厚みの薄膜を被膜してそれらの酸素透過率を測定した。有機シリコンはTMDSOであった。これらの薄膜は例1と同じようにして形成したが、異なる厚みを得るために沈積時間は

30 制御している。表1に、異なる厚みとそれぞれの酸素透過率を示す。

【表1】

表1

被膜厚 (Å)	酸素透過率 (cc/100in $^2$ /日)
1969	1.24
1400	0.19
1000	0.12
400	0.06
133	0.04
33	1.96
16	4.14
0	7.00

表1のデータから、被膜されていない薄いPETフィルム

の酸素透過率は7cc/100in $^2$ /日であり、一方本発明による被膜(但し厚みは僅か16オングストロー

ムにしか過ぎない)はこの酸素透過率を約40%低下させる。しかし、特に興味深いのは、最良の障壁は被膜厚が133及び(僅かに劣るが)400オングストローム

において得られ、より厚い被膜でさえ133~400オングストローム範囲の被膜より酸素透過に対する障壁が劣るという事実である。このデータは、柔軟な材料に付着せしめた時の本発明の被膜が、従来の典型的な無機質基被膜に見られる厚みより大幅に薄くした厚みでありながら、優れたガス障壁性能を有する薄膜蒸気障壁を提供していることを示しているのである。これらのガス障壁は薄厚で達成することができるので、本発明を実施する際の生産処理量を高め、関連する費用を低下させることができる。以上に本発明の特定実施例を説明したがさらなる変更が可能であり、一般に本発明の原理によるこれらの変更、応用、使用は本発明の範囲に含まれることを理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するのに有用なプラズマ装置の概要図。

【図2】プラズマ沈積室及び関連設備の概要断面図。

【図3】プラズマの放出のスペクトルの例。

【図4】(A)、(B)及び(C)はプラズマ強化型化学蒸着プロセス例に使用されるガスの分子の成分の結合を示す図。

【図5】例示プラズマ内の電子エネルギー分布を示す図

【図6】プラズマ内の単一の種のエネルギーレベルの例。

【図7】測定されたプラズマスペクトルに回答してプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図8】測定されたプラズマスペクトルに回答してプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図9】測定されたプラズマスペクトルに回答してプラズマプロセス入力変数を制御するコンピュータプログラムの流れ図。

【図10】(A)及び(B)は図2の装置に平衡型マグ

ネトロンの使用を示す図。

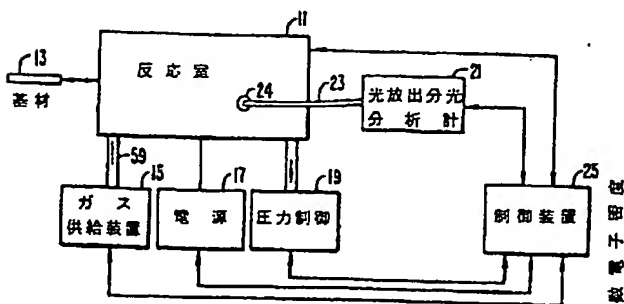
【図11】(A)及び(B)は図2の装置に不平衡型マグネトロンの使用を示す図。

【図12】電界を高周波発生器によって発生させる場合の図2の装置内のマグネトロンへの別の接続方法を示す図。

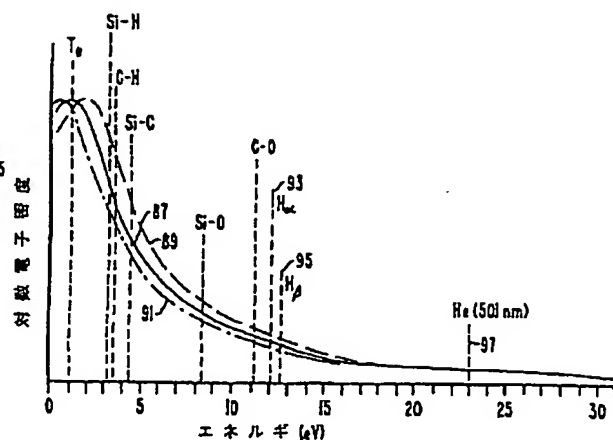
#### 【符号の説明】

- 11 反応室
- 13 基材
- 15 ガス供給装置
- 17 電源
- 19 圧力制御装置
- 21 光放出分光分析計
- 23 光伝送媒体
- 25 装置制御装置
- 27 ロードロック区画
- 29 プロセス区画
- 33 機械ポンプ
- 37 拡散ポンプ
- 39 拡散ポンプ
- 45、49、61、63 バッフル
- 51 プラズマ(発生領域)
- 53 ローラ
- 55 マグネトロン磁気構造
- 57 陰極
- 59 導管
- 65、67 ガス源
- 69 液体源
- 71 気化装置
- 73、75 流量計
- 141 高周波発生器
- 145 インピーダンスマッチング回路網

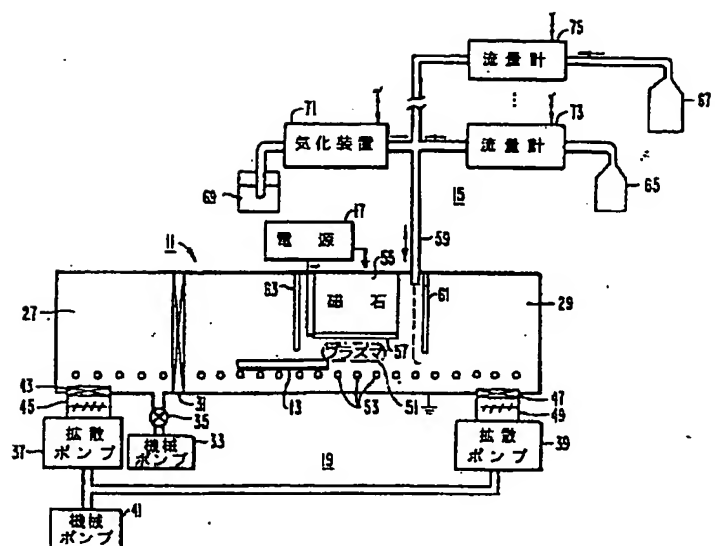
【図1】



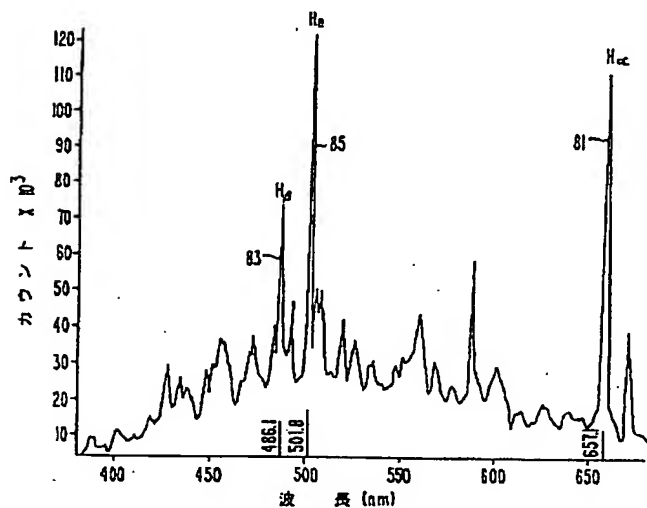
【図5】



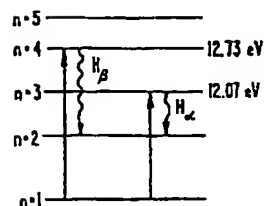
【図2】



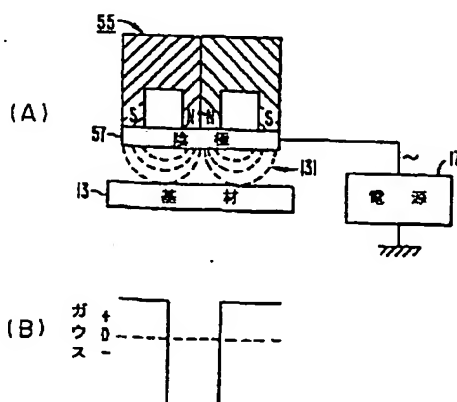
【図3】



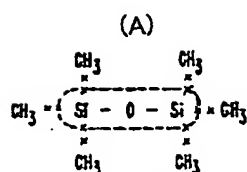
【図6】



【図10】



【図4】



結合強度:

- 8.3 eV

x = 4.53 eV

(B)



結合強度:

.. 3.51 eV

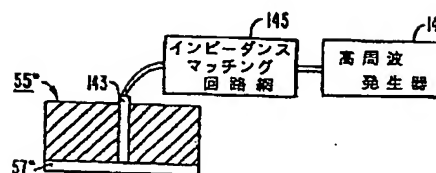
(C)



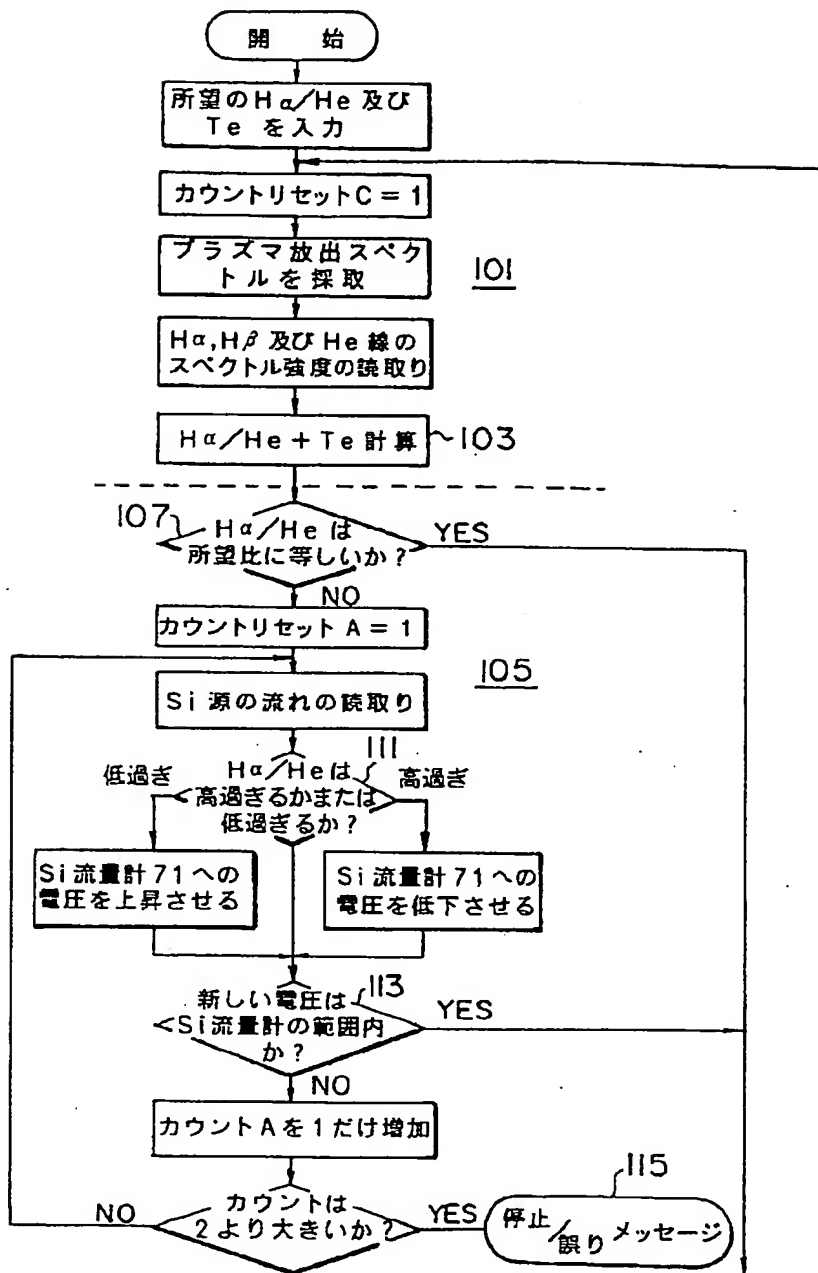
結合強度:

.. 6.31 eV

【図12】



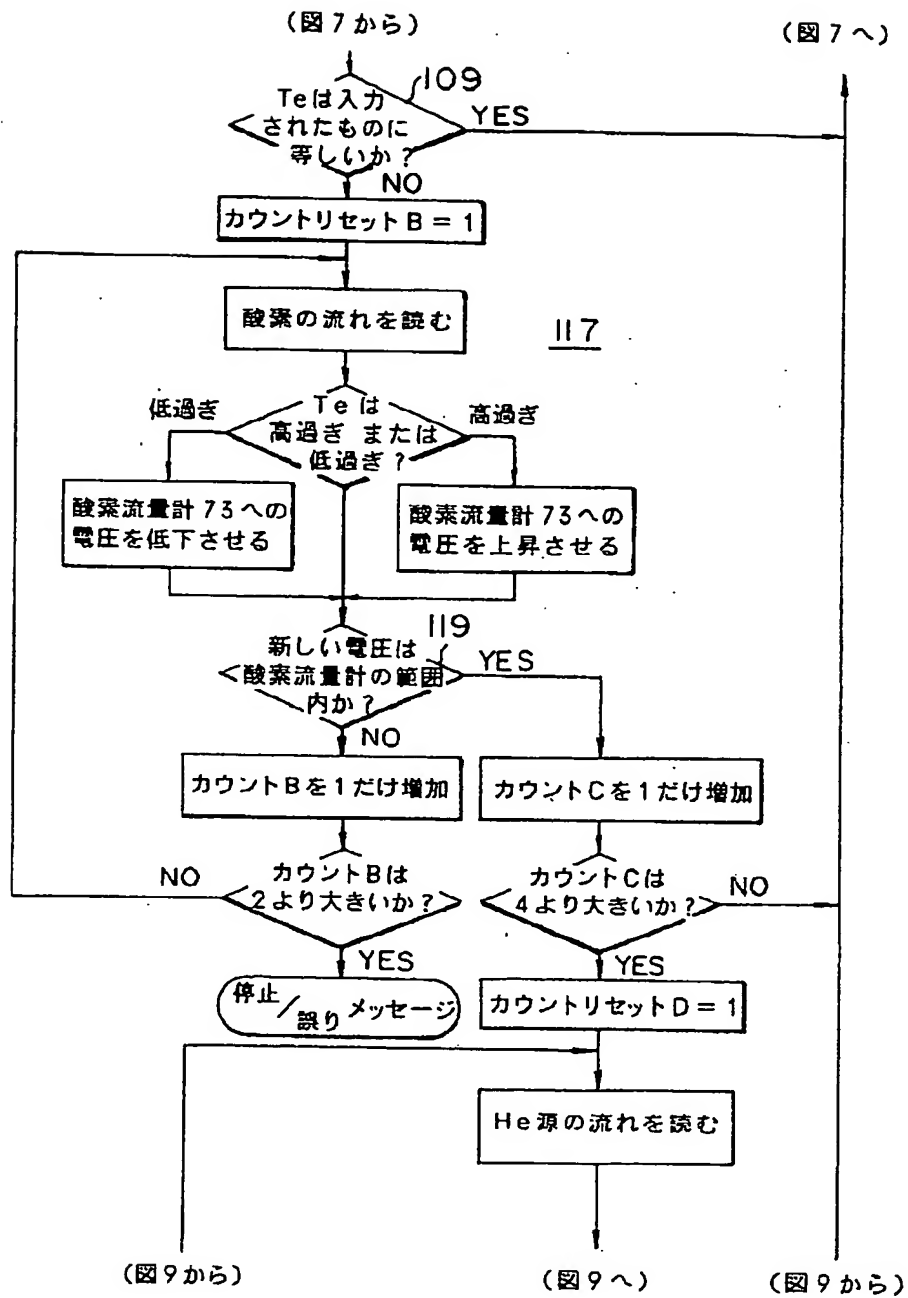
【図7】



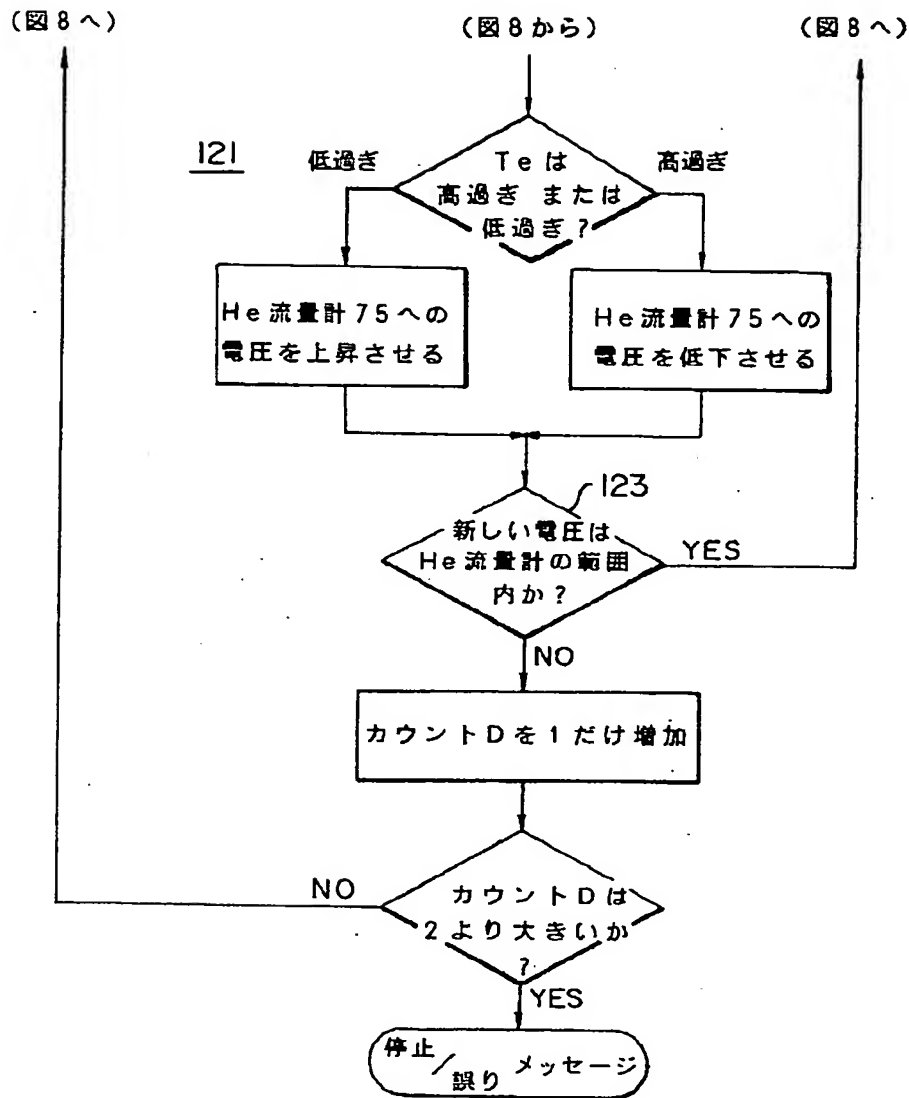
(図8へ)(図8から)



【図8】



【図9】



【図11】

